



Universidade de Aveiro
2011

Departamento de Engenharia
Cerâmica e do Vidro

**CATARINA MARGARIDA
DOS SANTOS SOARES**

**ESTUDO DA
MICRONIZAÇÃO DE PÓ CERÂMICO ATOMIZADO**



Universidade de Aveiro
2011

Departamento de Engenharia
Cerâmica e do Vidro

**CATARINA MARGARIDA
DOS SANTOS SOARES**

**ESTUDO DA
MICRONIZAÇÃO DE PÓ CERÂMICO ATOMIZADO**

Dissertação de estágio apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Cerâmica e do Vidro, realizada sob a orientação científica do Professor João António Labrincha Batista (professor associado com agregação) do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

*“Aqueles que passam por nós não vão sós,
deixam um pouco de si e levam um pouco de nós.”*

Saint-Exupéry

O júri

Presidente Professora Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos
 Professora associada da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João Carlos Castro Abrantes
Professor adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João António Labrincha Baptista
Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro (orientador)

Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Dirijo uma palavra de extremo apreço e consideração ao Professor João Labrincha, que pacientemente orientou a minha caminhada, com dedicação, disponibilidade e incentivo. Agradeço as sugestões e conhecimentos transmitidos, assim como as críticas que contribuíram para o enriquecimento do trabalho desenvolvido.

Agradeço à empresa UNIPASTA, a oportunidade concedida para a realização deste trabalho, assim como aos seus colaboradores, a disponibilidade demonstrada ao longo do estágio.

Aos professores e colegas do departamento de ECV, que me acolheram na UA, agradeço o apoio, incentivo e conhecimentos transmitidos.

Entre todos os que me são próximos, um obrigado sentido à minha família, em especial aos meus pais e irmã pelo incentivo, motivação e inabalável compreensão.

Ao Pedro agradeço todo o apoio, disponibilidade e incansável incentivo, durante esta caminhada.

A todos, reitero o meu apreço e a minha gratidão.

Palavras-chave **Micronização, dimensão das partículas, ciclo de cozedura, sinterização.**

Resumo A transição de processos de bi-cozedura para produtos cozidos uma só vez e em ciclos mais curtos obrigou a indústria cerâmica a desenvolver novas pastas, adaptadas a velocidades de cozedura muito superiores, permitindo reduções de custos energéticos associados ao processo de cozedura, especialmente nos sectores do revestimento e pavimento cerâmico.

Existem muitos factores que influenciam a densificação dos materiais cerâmicos durante a cozedura. Um deles é a distribuição granulométrica das partículas que constituem o pó cerâmico. Normalmente, a taxa de densificação aumenta com a redução do tamanho das partículas que constituem o pó cerâmico, resultando numa melhoria das propriedades mecânicas dos produtos cozidos.

A presente proposta surge da oportunidade de desenvolver, em contexto industrial, um estudo relacionado com a micronização de pó cerâmico atomizado, tentando perspectivar novas aplicações ou aferir os ganhos processuais e tecnológicos associados ao uso destes pós em aplicações comuns, nomeadamente, o incremento da sinterabilidade do material.

No presente relatório, começa-se por descrever o processo produtivo, afecto à actividade da empresa UNIPASTA – Pastas Cerâmicas S.A., a partir do qual surgem os recursos cujas propriedades se pretendem melhorar.

O trabalho foi iniciado com a revisão de conceitos relativos a matérias-primas usadas na elaboração de pastas cerâmicas, à moagem e à sinterização de materiais. Posteriormente, deu-se início à caracterização experimental, não só dos materiais usados na receita, como também do próprio pó cerâmico resultante do processo de atomização industrial na UNIPASTA. Desta forma ficaram caracterizadas as condições de partida (referência), que permitiram, numa fase posterior, avaliar a melhoria das propriedades cerâmicas dos produtos cozidos, conseguidas através do processo de moagem, através da sua análise em termos físico-químicos.

Como é sabido, dos resultados da caracterização dos pós compactados, após tratamento térmico, existe uma tendência para o aumento da sinterabilidade com a extensão da operação de moagem. No entanto, no decurso do trabalho experimental, descobriu-se que apesar da moagem a seco originar a redução das partículas, esta redução não é significativa com o tempo de moagem e não acarreta melhoria nas propriedades dos corpos prensados e cozidos. Desta forma, procedeu-se igualmente à redução das partículas via moagem a húmido, tendo os pós compactados, obtidos por este método nitidamente mais eficaz, apresentado as características de sinterabilidade necessárias para serem testados em ciclos de cozedura inferiores aos de referência (51 minutos).

Por último, procedeu-se à avaliação económica da micronização de pastas cerâmicas, comparando a diminuição do consumo energético nos fornos, resultante da redução do ciclo de cozedura, com o aumento do consumo energético na operação de moagem, e discute-se os pontos fortes e fracos de algumas tecnologias emergentes.

Keywords**Micronization, particle size, baking cycle, sintering.****Abstract**

Replacement of double-fired methods to obtain single-fired ceramic products in shorter cycles has forced the ceramic industry to develop new ceramic pastes adapted to a much higher sintering speed, allowing reductions in energy costs associated with the firing process, especially in the wall and floor ceramic tiles sector.

There are many factors which influence densification of ceramic products during sintering; one of them is the particle size distribution of the raw ceramic powder. Usually, the densification rate is increased with smaller particle size, improving the mechanical properties of the final product.

This proposal arises from the opportunity to develop, in an industrial context, a study related with micronization of atomized ceramic powder, trying to envision new applications or assess the procedural and technological gains associated with the use of these powders in common applications, including increasing the sinterability of the material.

This report begins by describing the production process engaged in the company UNIPASTA – Pastas Cerâmicas S.A., from which arise the resources whose properties are intended to be improved.

This work began with a review of concepts related to raw materials used in the preparation of ceramic pastes, and to grinding and sintering of materials. Later, it proceeded to the experimental characterization of not only the materials used in the recipe but also of the ceramic powder resulting from the spray drying process of the company UNIPASTA. This way the starting (reference) conditions were characterized, which in turn allowed us to at a later stage evaluate, through physical chemical analysis, the improvement accomplished by the milling process in the sintered products' ceramic properties.

As it is known, based on results of the characterization of compacted powders after heat treatment, there is a tendency for increased sinterability with the extension of the grinding process. However, during the experimental work it was found that although the dry grinding operation leads to reduction of particle size, this reduction is not significant as operation time progresses and does not lead to improvement in the properties of pressed and fired ceramic bodies. Thus, reduction of particle size via wet grinding was followed and compressed powders obtained by this far more effective method presented the characteristics of sinterability required to be tested in baking cycles shorter than the reference one (51 minutes).

Finally, an economic feasibility study on the micronization of ceramic pastes was carried out, by comparing the reduction of energy consumption in the kiln, resulting from the reduction of the baking cycle, to the increase of energy consumption in the grinding operation, and strengths and weaknesses of some emerging technologies discussed.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Contextualização da indústria cerâmica em Portugal	2
1.3.1 Produção nacional de pó cerâmico atomizado	3
1.3.2 Processo de fabrico de pó atomizado para a indústria de pavimento e revestimento cerâmico.....	3
CAPÍTULO 2 – A INDÚSTRIA DE PAVIMENTO E REVESTIMENTO CERÂMICO	7
2.1 Matérias-primas usadas	7
2.1.1 Matérias-primas plásticas.....	8
2.1.1.1 Argilas.....	8
2.1.2 Matérias-primas não plásticas ou duras	12
2.1.2.1 Sílica	12
2.1.2.2 Fundentes.....	13
2.2 A cerâmica de pavimento e revestimento cerâmico.....	16
CAPÍTULO 3 – A INFLUÊNCIA DA MOAGEM NO PROCESSO DE COZEDURA DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	17
3.1 Processo de moagem	17
3.1.1 Teoria de moagem	20
3.2 A sinterização de materiais	22
3.2.1 A sinterização em fase líquida (aplicada nos materiais cerâmicos)	28
3.2.1.1 Efeito do tamanho das partículas no processo de sinterização	34
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIAS RELEVANTES	38
4.1 Planeamento de experiências	38
4.2 Procedimento experimental.....	40
4.2.1 Matérias-primas plásticas.....	40
4.2.2 Matérias-primas não plásticas.....	41
4.2.3 Moagem a seco do pó cerâmico atomizado (porcelanato P)	41
4.2.4 Moagem a húmido da receita do pó cerâmico atomizado (porcelanato P).....	42

4.2.5	Avaliação das características cerâmicas da pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos) em função do ciclo de cozedura	42
4.2.6	Informação necessária para elaborar a avaliação económica	43
4.3	Parâmetros avaliados na caracterização dos materiais cerâmicos (matérias-primas, pós cerâmicos)	45
4.3.1	Determinação da humidade após prensagem	45
4.3.2	Determinação da absorção de água.....	45
4.3.3	Determinação da retração linear (verde-seco, seco-cozido, total e ao molde).46	
4.3.4	Determinação da resistência mecânica (a seco e a cozido)	47
4.3.5	Determinação da perda ao rubro.....	48
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		49
5.1	Caracterização das matérias-primas introduzidas na receita do porcelanato P.....	49
5.2	Caracterização do porcelanato P	51
5.3	Caracterização do produto resultante da moagem a seco do pó cerâmico atomizado porcelanato P, em função do tempo de moagem	53
5.4	Caracterização do produto resultante da moagem da receita do porcelanato P em função do tempo.....	57
5.5	Caracterização da pasta P12 (pasta obtida pela moagem a húmido das MP com melhores características cerâmicas) em função do ciclo de cozedura.....	60
5.6	Avaliação económica da micronização.....	64
5.6.1	Determinação da diminuição do custo energético nos fornos.....	64
5.6.2	Determinação do aumento do custo energético na moagem.....	65
5.6.3	Balanço económico.....	66
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES		70
Referências bibliográficas.....		72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da instalação de atomização [3].	4
Figura 2 - Esquema do processo de atomização da suspensão: A) Co-corrente B) Fluxo misto [4].	5
Figura 3 - Distribuição teórica da granulometria do pó cerâmico atomizado para obter uma compactação apropriada [5].	6
Figura 4 - Classificação de argilas para uso cerâmico com base na cor após queima a 950°C, 1250°C e 1450°C, em atmosfera oxidante [8].	11
Figura 5 - Análise dilatométrica das diferentes formas estruturais da sílica [9].	12
Figura 6 - Curvas termo-diferenciais da calcite (curva a) e da dolomite (curva b) para a decomposição em ar [10].	15
Figura 7 - Moinho de bolas descontínuo (D – Diâmetro interno) [21].	19
Figura 8 - Fenômenos básicos que ocorrem durante a sinterização sob a força motriz para a sinterização $\Delta(\gamma A)$ [23].	23
Figura 9 - Modelo de duas partículas para o estágio inicial da sinterização (a) sem retração (b) com retração [23].	24
Figura 10 - Representação esquemática da evolução microestrutural que ocorre ao longo do processo de sinterização de um material cerâmico típico: (a) agregado de partículas (corpo verde); (b) início da formação dos pescoços; (c) densificação (redução de porosidade); (d) coalescência de grão [33].	25
Figura 12 - Molhabilidade de um líquido num sólido durante a sinterização na fase líquida: (a) não há molhagem ($\theta > 90^\circ$); (b) ocorre molhagem ($\theta < 90^\circ$); (c) ocorre espalhamento do líquido no sólido ($\theta = 0^\circ$) [24].	30
Figura 13 - Sistema de três grãos com líquido no ponto triplo durante a sinterização na presença de fase líquida [26].	31
Figura 14 - Esquema das mudanças microestruturais durante a sinterização em fase líquida, começando com uma mistura de pós e poros entre as partículas. Durante o aquecimento as partículas sinterizam, mas quando o líquido se forma e espalha, os grãos sólidos rearranjam-se. A densificação subsequente é acompanhada de coalescência.[26].	32
Figura 15 - Esquema da primeira fase (rearranjo) da sinterização via fase líquida de partículas policristalinas [24].	33

Figura 17 - Mecanismos de acomodação de forma dos grãos e crescimento do pescoço durante o estágio intermediário: (a) achatamento por contacto; (b) dissolução de grãos finos; (c) Difusão no estado sólido [26].	34
Figura 18 - Análise da densidade relativa aplicada à sinterização via fase líquida de uma amostra de alumina-vidro (10% de vidro), sinterizada em função do tempo e do tamanho das partículas [26].	35
Figura 19 - Curva cumulativa de distribuição granulométrica do pó cerâmico atomizado <i>porcelanato P</i> .	52
Figura 20 - Evolução cumulativa de distribuição granulométrica dos pós obtidos por moagem a seco.	54
Figura 21 - Evolução da percentagem de absorção de água de amostras de pó cerâmico atomizado <i>porcelanato P</i> em função do tempo de moagem a seco.	55
Figura 22 - Evolução da percentagem de retração (seco/cozido) em função do tempo de moagem a seco do pó cerâmico atomizado <i>porcelanato P</i> .	56
Figura 23 - Evolução da resistência mecânica a cozido em função do tempo de moagem a seco do pó cerâmico atomizado <i>porcelanato P</i> .	56
Figura 24 - Evolução do resíduo de moagem ao peneiro de 45µm em função do tempo de moagem a húmido da receita do <i>porcelanato P</i> .	58
Figura 25 - Evolução da absorção de água (%) em função do tempo de moagem a húmido da receita do <i>porcelanato P</i> .	58
Figura 26 - Evolução da retração (seco/cozido) em função do tempo de moagem a húmido da receita do <i>porcelanato P</i> .	59
Figura 27 - Evolução da resistência mecânica das amostras cozidas em função do tempo de moagem a húmido da receita do <i>porcelanato P</i> .	60
Figura 28 - Evolução da AA em função do ciclo de cozedura para a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos).	62
Figura 29 - Evolução da % retração (seco/cozido) em função do ciclo de cozedura para a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos).	63
Figura 30 - Evolução da resistência mecânica a cozido em função do ciclo de cozedura para a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos).	63
Figura 31 - Sistema típico de micronização via <i>jet milling</i> projectado pela Sturtevant Micronizer® A) Laboratório B) Industrial [30].	68
Figura 32 - Esquema do micronizador <i>jet milling</i> da marca Sturtevant Micronizer® [30].	69
Figura 33 - Diagrama representativo da rotação gerada no interior da câmara de moagem do micronizador [30].	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura industrial do sector cerâmico [2].....	2
Tabela 2 - Etapas de pré-tratamento das matérias-primas segundo os fornecedores da UNIPASTA.	7
Tabela 3 - Transformações polimórficas da sílica [9].....	13
Tabela 4 - Reacções que ocorrem durante a queima dos carbonatos [10].	15
Tabela 5 - Tipos de revestimento cerâmico de acordo com a Norma ISO 13006.	16
Tabela 6 - Relação entre as operações de moagem e o tamanho das partículas (entrada e saída do moinho) [20].	18
Tabela 7 - Esquematização do interior de um moinho de bolas sujeito a diferentes valores de aceleração centrífuga (adaptado de Ribeiro, M. e Abrantes, J. (2001)) [21].	20
Tabela 8 - Índices de trabalho de Bond em meio húmido de algumas matérias-primas usadas na indústria cerâmica (kWh/ton) [1, 22].	22
Tabela 9 - Factores que influenciam a sinterização e a microestrutura do pó compactado [23].	23
Tabela 10 - Tipos de sinterização aplicados na produção industrial de materiais [4].	27
Tabela 11 - Previsão das temperaturas da sinterização da α -Al ₂ O ₃ (pós) com partículas de diferentes diâmetros [28].	37
Tabela 12 - Características da moagem a seco do pó cerâmico atomizado <i>standard</i> (<i>porcelanato P</i>).	38
Tabela 13 - Características da moagem a húmido das matérias-primas que compõem a receita do pó cerâmico atomizado <i>standard</i> (<i>porcelanato P</i>).	39
Tabela 14 - Características do ciclo de cozedura aplicado à pasta seleccionada (Pasta P12 – moagem de 90 minutos).	40
Tabela 15 - Referência do pó cerâmico em função do tempo de moagem a seco.	41
Tabela 16 - Composição da receita do pó cerâmico atomizado <i>standard</i> (<i>porcelanato P</i>).	42
Tabela 17 - Referência das pastas resultantes da moagem a húmido em função do tempo de moagem (minutos).	42
Tabela 18 - Referência dos ciclos de cozedura da pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos) em função do ciclo de cozedura.	43
Tabela 19 - Características dos equipamentos utilizados na avaliação económica	44
Tabela 20 - Características cerâmicas das MP plásticas usadas na preparação do <i>porcelanato P</i> (<i>standard</i>).	49
Tabela 22 - Características do talco usado na preparação do <i>porcelanato P</i> (<i>standard</i>).	50

Tabela 23 - Características cerâmicas do <i>porcelanato P (standard)</i> obtido na produção industrial de 26/01/2011 com um resíduo ao peneiro de 45 µm de 3,79%.....	51
Tabela 24 - Distribuição granulométrica do porcelanato P obtido na produção industrial de 26/01/2011.	52
Tabela 25 - Análise química do porcelanato P realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.	52
Tabela 26 - Análise granulométrica dos pós obtidos por moagem a seco.	53
Tabela 27 - Caracterização cerâmica das amostras prensadas e cozidas de pó Porcelanato P moído a seco durante tempos distintos.	54
Tabela 28 - Caracterização cerâmica dos pós obtidos por moagem a húmido da receita do porcelanato P, em função do tempo de moagem (ciclo de cozedura de 51 minutos)....	57
Tabela 29 - Caracterização cerâmica dos pós obtidos por moagem a húmido (90 minutos) da receita do porcelanato P, em função do ciclo de cozedura (25', 28', 32', 38', 43', e 51').	61
Tabela 31 - Estimativa económica da redução do ciclo de cozedura (para o formato 33x33 cm ²) de 51 minutos para 38 minutos.....	65
Tabela 32 - Estimativa económica do aumento do tempo de moagem de 40 minutos para 90 minutos.....	66
Tabela 33 - Balanço entre o consumo de energia elétrica e a poupança de GN	67

LISTA DE SÍMBOLOS

%AA	Percentagem de absorção de água
a_c	Aceleração centrífuga
DECV	Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
ρ	Densidade
g	Aceleração gravítica
$W_{i\text{ seco}}$	Índice de trabalho de moagem a seco [kWh/ton]
$W_{i\text{ húmido}}$	Índice de trabalho de moagem a húmido [kWh/ton]
MP	Matéria-prima
%R (seco/cozido)	Percentagem de retracção (seco/cozido)
RMC	Resistência mecânica a cozido
RMS	Resistência mecânica a seco
st	standard
UA	Universidade de Aveiro

Prefácio

Este trabalho é redigido no âmbito da unidade curricular anual de Projeto/Dissertação/Estágio, integrada no 2.º ano do Mestrado em Engenharia Cerâmica e do Vidro. Trata-se de um trabalho de estágio que decorreu em ambiente fabril, na unidade industrial onde exerço funções técnicas e que disponibilizou meios e tempo para a sua realização, que aproveito para agradecer. Espero, como contrapartida, que os resultados do trabalho possam ser de alguma utilidade futura para o desenvolvimento da empresa.

CAPÍTULO 1 - ENQUADRAMENTO TEÓRICO

1.1 Introdução

O progressivo desenvolvimento da indústria cerâmica nos países designados pelo acrónimo BRIC (Brasil, Rússia, Índia e China) e a atual crise económica que assola os mercados mundiais são entraves para a produção nacional de revestimento e pavimento cerâmico. As indústrias cerâmicas portuguesas devem, por isso, apostar na inovação ou valorização dos seus produtos com o objetivo de reforçar a competitividade das empresas.

Nos vários sectores industriais, a aplicação de tecnologias que visam a fragmentação de sólidos em partículas de menores dimensões tem apresentado resultados positivos. Como exemplo, a indústria farmacêutica usa a micronização de substâncias para obter produtos com área específica superior, de forma a acelerar a absorção do fármaco pelo organismo [1]. Se este exemplo reporta benefícios na aplicação do produto, outros casos poderão traduzir vantagens tecnológicas no processamento do material, nomeadamente o aumento de reatividade durante a cozedura, com óbvios ganhos energéticos.

A presente proposta surge da oportunidade de desenvolver, em contexto industrial, um estudo relacionado com a micronização de pó cerâmico atomizado, tentando perspetivar novas aplicações ou aferir os ganhos processuais e tecnológicos associados ao uso destes pós em aplicações comuns, nomeadamente, o incremento da sinterabilidade do material.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo estudar o processo de micronização de pó cerâmico atomizado e avaliar as suas potencialidades no desenvolvimento de novos produtos cerâmicos ou na melhoria das condições processuais de produtos comuns.

Como produto de referência usar-se-á um pó cerâmico atomizado produzido na empresa UNIPASTA, Pastas Cerâmicas S.A.. Este pó, designado como *porcelanato P* no presente trabalho, será moído em condições distintas e avaliar-se-ão as alterações granulométricas correspondentes. Os novos pós micronizados serão posteriormente analisados em termos físico-químicos e ponderar-se-ão as suas possibilidades de aplicação.

1.3 Contextualização da indústria cerâmica em Portugal

A história da cerâmica confunde-se com a história da própria Humanidade, sendo uma das primeiras atividades desenvolvidas pelo ser humano. O Homem encontrou formas de fabricar utensílios indispensáveis ao seu quotidiano, servindo-se da argila que modelava conforme as suas necessidades [4].

Em Portugal, na década de 40 do século XX, o barro era ainda cozido em fornos comunitários, onde eram produzidas essencialmente telhas em barro vermelho, amassado com os pés e moldado pelo próprio artesão. Na década de 70 do mesmo século havia instalações de preparação de pasta e, uma década depois, unidades automatizadas com grande capacidade de resposta à maior procura deste tipo de produtos. Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico, a indústria cerâmica não dispensa a robótica para satisfazer as necessidades de produção, permitindo não só aumentar a capacidade produtiva, mas também reduzir o impacto dos custos associados com a mão-de-obra [2].

O sector cerâmico em Portugal é constituído por empresas muito diferenciadas, não só relativamente ao tipo de produtos fabricados, mas também no que se refere à dimensão empresarial, aos mercados, às estratégias empresariais e à evolução tecnológica. A tabela 1 esquematiza os diferentes sectores da indústria cerâmica com base no tipo de produto preparado [2].

Tabela 1 - Estrutura industrial do sector cerâmico [2].

Cerâmica		
Sector	Subsector	Produtos
Construção	Estrutural	Tijolo, telha e abobadilha
	Acabamentos	Azulejos, pavimentos, revestimentos e louça sanitária
Utilitária		Louça utilitária e objetos decorativos
Refratária		Refratários isolantes e material para fornos
Técnica		Próteses, material de laboratório, materiais para aplicações eletrónicas e elétricas

1.3.1 Produção nacional de pó cerâmico atomizado

Em 1998, o grupo ADM revolucionou o fornecimento de matérias-primas nas indústrias nacionais de pavimento e revestimento cerâmico com a construção da primeira unidade industrial especializada no fabrico de pó cerâmico atomizado. Com objetivo comum, em 2001 a UNIPASTA arrancou com a sua linha de produção. Até à data, a preparação dos pós cerâmicos realizava-se nas instalações das próprias indústrias, limitando a sua especialização tecnológica nas outras etapas que envolvem o fabrico de pavimento e revestimento cerâmico. Estas duas unidades industriais de produção de pó cerâmico atomizado, as únicas existentes atualmente em Portugal, estão localizadas em Pombal e são lideradas por dois grupos económicos cujo “*core business*” é a extração de matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica (argilas, caulinos, areias, feldspatos e carbonatos).

1.3.2 Processo de fabrico de pó atomizado para a indústria de pavimento e revestimento cerâmico

O processo de fabrico de pós cerâmicos atomizados tem início na dosagem das matérias-primas, em proporções pré-definidas de acordo com o produto final pretendido.

De forma geral, as matérias-primas plásticas (argilas e caulinos) são diluídas num turbodiluidor e posteriormente misturadas num tanque com as matérias-primas não plásticas (feldspatos, carbonatos e areia) que foram previamente moídas. Por outro lado, existem algumas unidades industriais que apresentam um *layout* diferente, isto é, realizam a mistura destes dois tipos de matérias-primas durante o processo de moagem a húmido.

No caso concreto da UNIPASTA, a mistura decorre durante o processo de moagem, num moinho contínuo (moinho de Alsing), por via húmida e com a adição de desfloculante líquido (silicato de sódio). Após moagem, obtém-se um produto intermédio designado por barbotina que apresenta cerca de 34% de água. Este produto, antes de ser armazenado nos tanques com agitação contínua, é peneirado e desferrizado.

A barbotina, já uniformizada, é bombeada para o interior do atomizador e injetada por lanças (18), dispostas radialmente no interior do atomizador, sensivelmente a meia altura do mesmo. O processo de injeção em pequenas partículas facilita em grande medida o processo de evaporação.

A figura 1 esquematiza o percurso da barbotina desde os tanques até à obtenção do pó cerâmico atomizado.

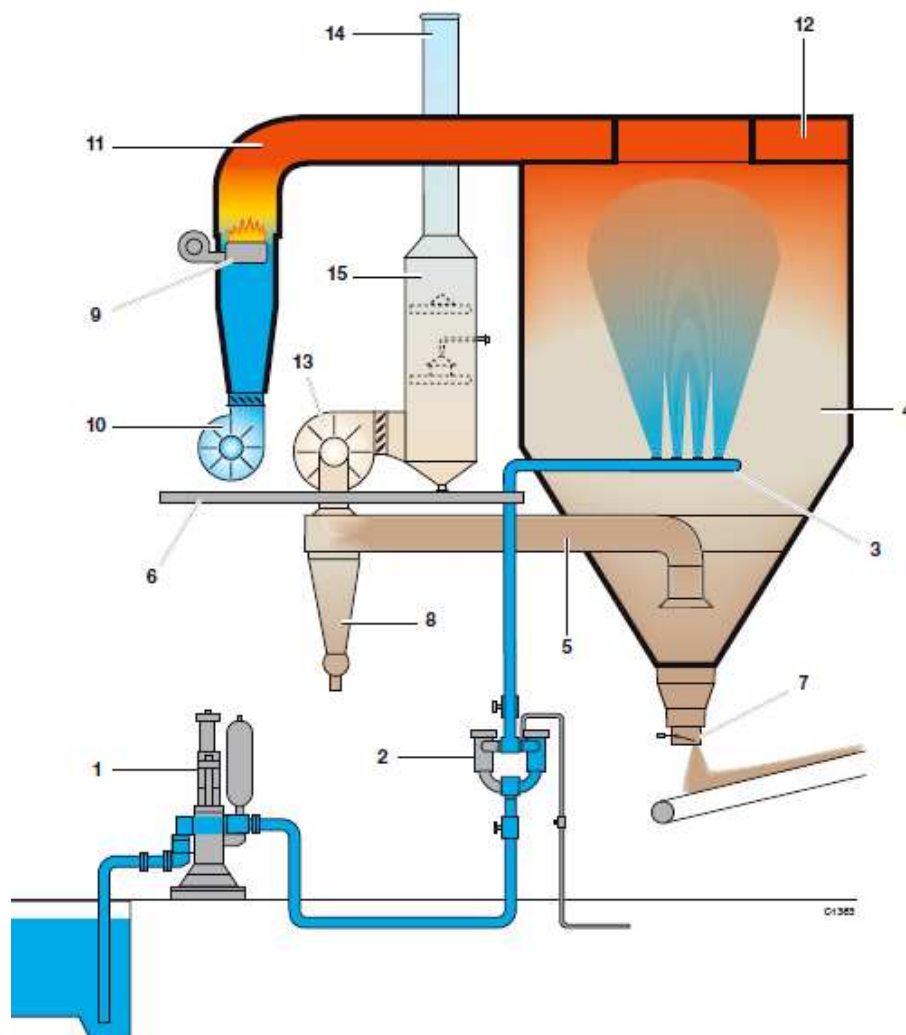


Figura 1 - Esquema da instalação de atomização [3].

Os números indicam:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1 Bomba de alimentação de barbotina | 9 Queimador |
| 2 Filtros | 10 Ventilador de pressurização |
| 3 Anel distribuidor de porta-injetores | 11 Tubos de ar quente |
| 4 Torre de secagem | 12 Distribuidor de ar quente |
| 5 Tubos de ar saturado | 13 Ventilador principal |
| 6 Plataforma de serviço | 14 Chaminé |
| 7 Válvula de descarga do pó | 15 <i>Wet Scrubber</i> (abatedor) |
| 8 Ciclones separadores | |

O atomizador funciona como um secador de partículas. Para isso, recebe os gases quentes provenientes de uma turbina a gás, a uma temperatura próxima de 490 °C. Alternativamente, em caso de paragem não programada da turbina, existe um queimador na parte externa que aquece o ar até uma temperatura próxima de 450 °C. Os gases quentes ou de secagem são introduzidos dentro do atomizador pelo seu topo, descendo em turbilhão ao encontro das gotículas de suspensão (funcionamento em contra-corrente). A secagem

das mesmas dá origem a um pó, dito atomizado, que contém cerca de 6% de humidade e que é recolhido na parte inferior do atomizador e conduzido através de tapetes rolantes para um silo de armazenamento.

O fluido à saída do atomizador arrasta partículas mais finas que são recolhidas em ciclones. Após a passagem nos ciclones, a enorme massa de ar húmido é expelida para a atmosfera, com recurso a um ventilador, passando antes num abatedor (*Wet Scrubber*), cuja finalidade é remover a quantidade remanescente de partículas sólidas finas ainda presentes no fluido, resultando numa diminuição do impacto ambiental.

O processo de atomização pode efetuar-se a partir da centrifugação da barbotina numa turbina, localizada no topo do atomizador, que gira a alta velocidade ou através da injeção sob pressão de barbotina a partir de injetores que se localizam a meio do atomizador. A figura seguinte esquematiza os dois tipos de atomização aplicados na indústria cerâmica para a formação de grânulos (pó cerâmico atomizado) [4].

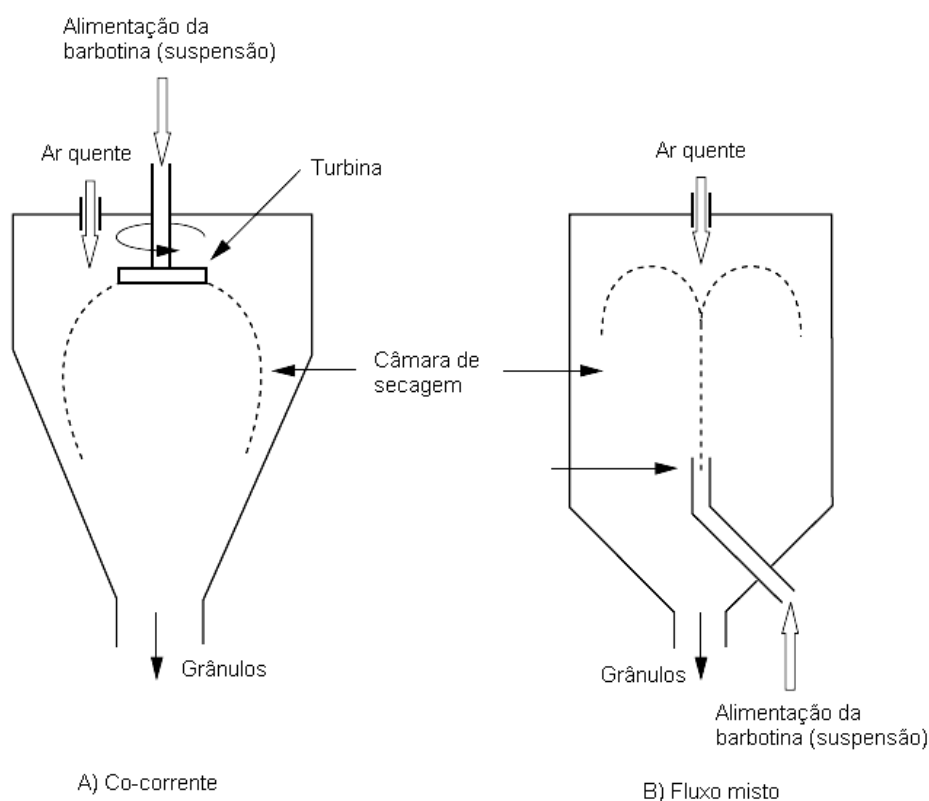


Figura 2 - Esquema do processo de atomização da suspensão: A) Co-corrente B) Fluxo misto [4].

O pó cerâmico, obtido por atomização, deverá apresentar características e propriedades adequadas ao tipo de conformação (compactação ou extrusão) pretendido. Para além da monitorização da humidade do pó cerâmico, o controlo da sua granulometria é

extremamente importante para uma adequada conformação da peça cerâmica. Deste modo, a verificação das características da barbotina a atomizar, assim como o ajuste da pressão das bombas que alimentam o atomizador e temperatura de entrada dos gases de exaustão no atomizador, são parâmetros que deverão estar otimizados de forma a obter uma boa distribuição granulométrica do pó cerâmico [4].

No caso do pó cerâmico atomizado aplicado na indústria de pavimento e revestimento, os grânulos obtidos são esféricos e apresentam diâmetro entre 50 e 500 μm [4]. A figura seguinte apresenta a distribuição granulométrica do pó cerâmico atomizado, adequada para a obtenção de uma boa compactação após prensagem [5].

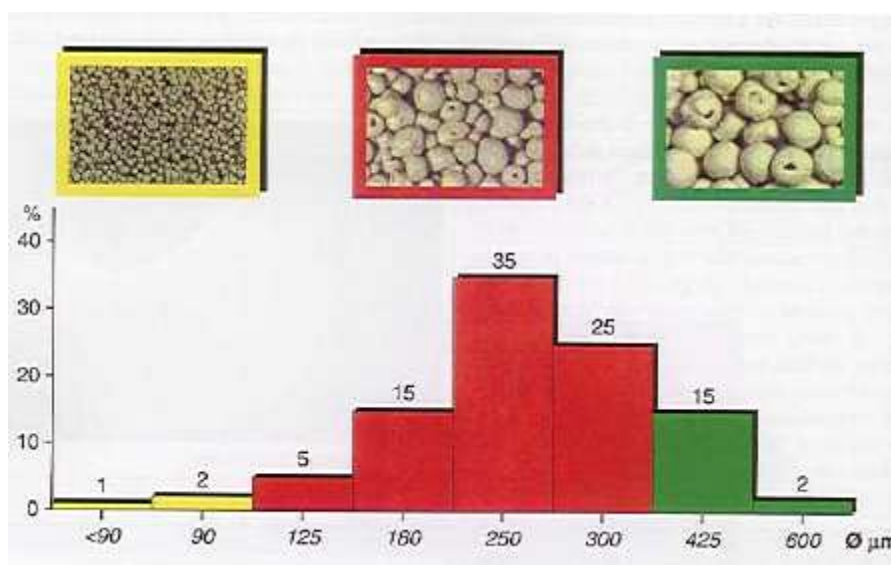


Figura 3 - Distribuição teórica da granulometria do pó cerâmico atomizado para obter uma compactação apropriada [5].

O granulado deverá, por um lado, apresentar resistência suficiente para permitir a sua manipulação e transporte e, por outro lado, ser suficientemente friável para ser facilmente conformado por ação de prensagem [4]

CAPÍTULO 2 – A INDÚSTRIA DE PAVIMENTO E REVESTIMENTO CERÂMICO

2.1 Matérias-primas usadas

A maioria das matérias-primas usadas na elaboração de pastas cerâmicas tem origem natural. Antes de serem introduzidas no processo produtivo sofrem várias operações, que visam ajustar estes materiais naturais ao processo produtivo de pastas cerâmicas a fim de obter um produto final de acordo com as características desejadas.

Com base na informação recolhida junto dos fornecedores da UNIPASTA, a tabela 2 esquematiza as possíveis etapas associadas ao pré-tratamento das matérias-primas naturais.

Tabela 2 - Etapas de pré-tratamento das matérias-primas segundo os fornecedores da UNIPASTA.

Matérias-primas		Etapas de pré-tratamento				
		Desagregação	Lavagem	Trituração	Secagem	Peneiração
Plásticas	Argilas	√			√	√
	Caulinos		√		√	√
Não plásticas	Feldspatos			√	√	√
	Carbonatos			√	√	√
	Areias		√		√	√

Estas matérias-primas são maioritariamente de origem nacional, sendo as plásticas (caulinos e argilas) provenientes das zonas de Aveiro, Leiria e Viana do Castelo, os feldspatos da zona de Viseu e Vila Real, a areia da zona de Rio Maior e os carbonatos das serras de Aires e Candeeiros.

2.1.1 Matérias-primas plásticas

2.1.1.1 Argilas

As argilas derivam dos lentos processos de decomposição que as rochas metamórficas e sedimentares sofreram, quer por ataque químico, quer por efeitos de agentes geológicos.

GOMES (2002) [6] apurou que o conceito de argila que reúne aceitação mais geral é aquele que designa a argila como sendo um produto natural terroso que apresenta geralmente comportamento plástico, constituído por componentes de grão muito fino e facilmente dispersáveis em água, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os chamados minerais argilosos designados por filossilicatos, compostos basicamente por sílica, alumina e água.

As argilas formadas são classificadas como argilas primárias ou residuais e argilas secundárias ou sedimentares. As argilas primárias ocorrem no mesmo local de formação da rocha mãe e foram pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. São constituídas por partículas mais grosseiras e por isso são pouco plásticas, possuem coloração mais clara e elevada pureza, sendo o caulino residual uma argila deste tipo.

As argilas secundárias são depositadas longe da rocha ígnea, por ação das correntes de água e do vento que transportam as partículas. A força da corrente de transporte tritura as partículas, originando a sua separação: as mais densas e de maior dimensão depositam primeiro, enquanto as outras são arrastadas e depositando-se mais longe. As muito finas são depositadas apenas nos locais onde a água deixa de circular ou onde a força hidrodinâmica já não é suficiente para as manter em suspensão.

As argilas secundárias são mais finas e por isso mais plásticas que as primárias. No entanto, contêm mais impurezas, uma vez que durante o processo de transporte se vão misturando com materiais orgânicos e também com materiais inorgânicos, essencialmente óxidos e hidróxidos de metais.

Dada a complexidade e variabilidade das argilas, a sua classificação poderá ser ambígua, devido à variação qualitativa e quantitativa dos minerais argilosos e não argilosos que as constituem. Sendo assim, no âmbito deste trabalho, faz-se uma contextualização das argilas usadas na indústria cerâmica [6,7].

• Caulinos

Um caulino define-se como uma rocha composta por minerais do grupo da caulinite (geralmente caulinite e halosite), associados ou não a outros minerais, e é altamente

refratário, ou seja, resiste, sem fundir, a elevadas temperaturas. O termo caulino deriva da expressão chinesa “*kao ling*” que significa “alta crista”, nome de uma colina da China Central. Os melhores caulinos são residuais (mais puros) ou primários e contêm, além da caulinite e halosite (10-15%), restos da rocha (em geral granítica) de onde provieram, ou seja, quartzo, feldspato (a parte que não se alterou para caulinite) e micas [5,7].

- **Argilas refratárias - *Fire clays***

As *fire clays* são argilas sedimentares de refratariedade superior a 1500°C e que queimam com cor castanha clara. O termo refere-se não só à resistência pirosópica, ou refratariedade, mas também ao tipo de jazida. De facto, estas argilas ocorrem sob ou intercaladas em camadas de carvão sendo, por vezes, denominadas *underclay*. As *fire clays* são essencialmente constituídas por caulinite, associada a quantidades variáveis de quartzo, mica, diquite, ilite, montmorilonite, interestratificados ilite-montmorilonite e matéria orgânica.

Existem outras argilas ainda mais refratárias que as *fire clays*, as *refractory clays* que compreendem a *flint clay* e a *semiflint clay*. Estas argilas são mais cauliníticas e mais aluminosas, contendo hidróxidos de alumínio como gibsite e boemite [6,7].

- **Argilas plásticas para cerâmica branca - *Ball clays***

São argilas muito plásticas, de granulometria muito fina (50-90% das partículas têm *diâmetro esférico equivalente* inferior a 1 µm), com apreciável poder ligante, refratariedade muito inferior aos caulinos e de cor marfim ou creme claro após cozedura. Em termos de composição, são constituídas basicamente por caulinite (de reduzida ordem estrutural) e quartzo (10-25%), quantidades variáveis de ilite, micas e montmorilonite (10-30%) e um teor significativo de matéria orgânica, que lhe confere uma cor creme ou cinzenta mais ou menos escura e contribui para aumentar a plasticidade. Uma análise granulométrica típica revela que 70% das partículas têm tamanho inferior a 2 µm, ou seja, uma distribuição mais fina que a dos caulinos sedimentares.

São sempre de origem sedimentar e apresentam grandes variações de depósito para depósito e mesmo numa mesma jazida, em especial verticalmente. A sua exploração é, por isso, mais difícil do que no caso dos caulinos, sendo os cuidados na sua homogeneização mais prementes para assegurar uma constância máxima no fornecimento. Ainda assim, é conveniente utilizar na conceção de uma pasta cerâmica (composta por vários constituintes) mais do que uma argila deste tipo. Após cozedura a 1000-1250°C (intervalo de temperatura

normalmente utilizada neste tipo de argilas) a fusibilidade e vitrificação são sempre superiores às observadas com caulinos. A sua utilização abrange produtos cerâmicos que cozem branco (louças de mesa ou faianças, grés sanitário e ladrilhos) e porcelanas elétricas (isoladores) [6,7].

- **Bentonite**

A bentonite é uma argila residual proveniente da alteração de cinzas vulcânicas ácidas, de granulometria muito fina, cor variável (branca, verde, azul, rosa ou creme) e baixa refratariedade. A bentonite é constituída essencialmente por montmorilonite ou por espécies minerais afins, pelo que possui, na maioria dos casos, capacidade de reter quantidades variáveis de água (*inchamento*). As espécies que não possuem esta capacidade designam-se por *metabentonites*, sendo constituídas parcialmente por interestratificados de ilite-montmorilonite. A sua aplicação em cerâmica é bastante reduzida relativamente à de outros sectores, sendo utilizada em pequenas quantidades para aumentar a plasticidade e resistência mecânica em cru das pastas. A elevada plasticidade e a instabilidade reológica das suspensões que forma, desencorajam a sua utilização frequente e em quantidades razoáveis [6,7].

- **Argilas comuns**

As argilas comuns encontram-se em muitos lugares de Portugal, em particular na zona litoral, onde se localizam também a maioria das fábricas de barro vermelho [6,7].

São argilas comuns as que cozem com várias tonalidades de vermelho e entram na composição de diferentes produtos cerâmicos que apresentam essa cor, quer sejam de pasta porosa (faiança, cerâmica de barro vermelho – telha, tijolo, vasos, tijoleiras, etc.) quer sejam de pasta vitrificada, como o grés. São de origem sedimentar e contêm caulinite, montmorilonite (por vezes) e, sobretudo, ilite como argilominerais, à mistura com quartzo, feldspatos, gesso, pirite (FeS_2), calcite, dolomite, matéria orgânica, etc. Utilizam-se isoladas ou em misturas de duas ou mais espécies na formulação de pastas cerâmicas, sendo crítica a tentativa de assegurar a sua reprodutibilidade. O elevado teor em Fe_2O_3 é característico destas argilas, podendo todavia variar a sua composição química, mineralógica e granulométrica dentro de parâmetros alargados, com correspondente diversidade de aplicações [6,7].

• Argilas fibrosas

As argilas fibrosas são constituídas, basicamente, por minerais argilosos fibrosos do grupo da paligorskite e sepiolite. Estas argilas são caracterizadas por desenvolver alta viscosidade nas suspensões ou dispersões aquosas em que participam. Devido à forma muito alongada das partículas dos minerais fibrosos, não floculam facilmente.

Dadas as suas características, estas argilas apresentam uma vasta gama de aplicações industriais, nomeadamente, na absorção de líquidos orgânicos produzidos pelos animais de estimação, na ação clarificadora e decolorante do tratamento de vinho e óleo, na ação espessante e estabilizadora em fármacos e tintas. Por outro lado, assumem um papel determinante em atividades geotécnicas, quando usadas como lamas de sondagem na perfuração de solo. Estas lamas promovem a refrigeração da broca, o transporte para a superfície dos fragmentos das rochas perfuradas (amostras para estudos) e impedem a saída violenta de gás, petróleo ou água [6].

A figura 4 mostra, de forma sintética num diagrama ternário, uma classificação para a maior parte das argilas utilizadas em cerâmica, com base na cor após queima em atmosfera oxidante. São tidas em consideração argilas diversas, com aplicações nos seguintes sectores: cerâmica branca, cerâmica vermelha ou estrutural e refratários.

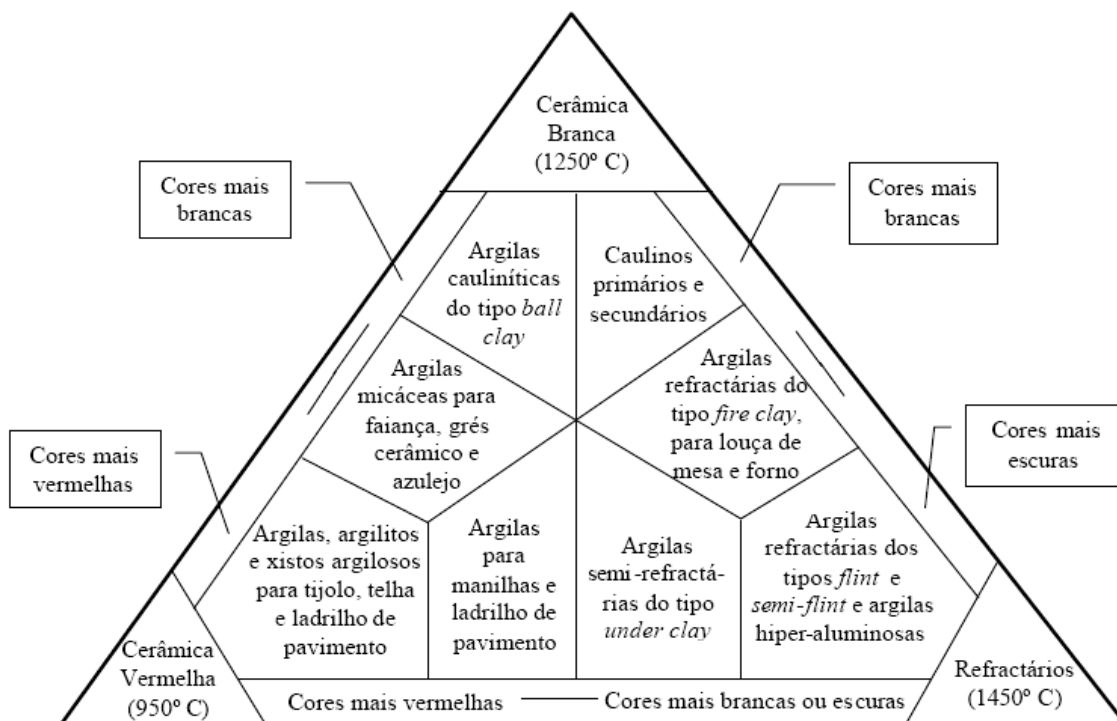


Figura 4 - Classificação de argilas para uso cerâmico com base na cor após queima a 950°C, 1250°C e 1450°C, em atmosfera oxidante [8].

2.1.2 Matérias-primas não plásticas ou duras

As matérias-primas não plásticas assumem diversas funções essenciais para a indústria cerâmica. Algumas destas matérias-primas têm ação desengordurante (reduzem a plasticidade) e outras possuem ação vitrificante (fundentes). Adicionalmente, a adição de matérias-primas duras aos materiais plásticos diminui a contração que ocorre durante a secagem das peças em cru, evitando deformações durante este processo.

2.1.2.1 Sílica

A areia siliciosa é a fonte mais comum e acessível de sílica (SiO_2) utilizada na indústria cerâmica. Os cristais de sílica existem em diferentes formas polimórficas, apresentando como estruturas básicas o quartzo, a tridimite e a cristobalite [9].

A figura 5 apresenta a análise dilatométrica (AD) das formas mais comuns da sílica e a tabela 3 esquematiza as transformações polimórficas mais importantes.

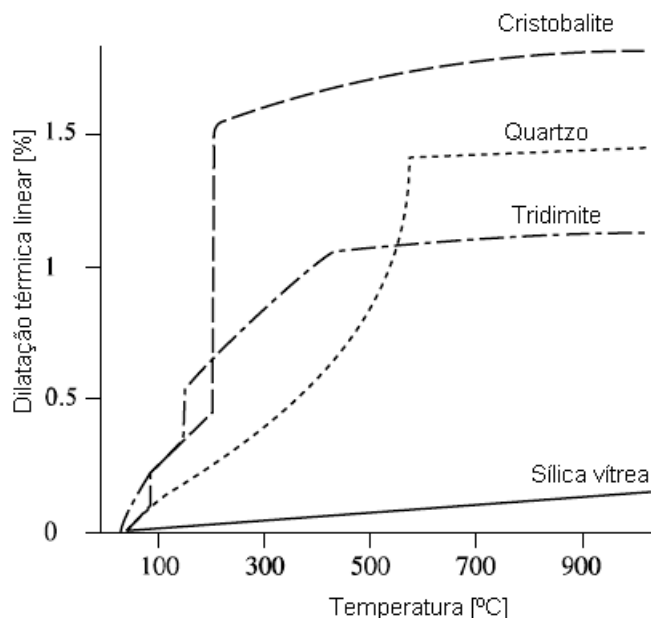


Figura 5 - Análise dilatométrica das diferentes formas estruturais da sílica [9].

Tabela 3 - Transformações polimórficas da sílica [9].

Transformação polimórfica	Temperatura [°C]	Sistema cristalino
Quartzo $\alpha \rightarrow$ Quartzo β	573	Trigonal
Quartzo $\beta \rightarrow$ Tridimite β	870	Hexagonal
Cristalobite $\alpha \rightarrow$ Cristalobite β	268	Tetragonal
Tridimite $\beta \rightarrow$ Cristalobite β	1470	Hexagonal
Fusão da Cristalobite	1705	Cúbico

Para além da função desengordurante no estado pastoso, a sílica (SiO_2) tem a função de originar o “esqueleto” que evita retrações elevadas, quer na secagem quer na cozedura do corpo cerâmico, contribuindo assim para regular o coeficiente de dilatação da pasta, assegurando o desejável acordo dimensional entra a pasta e o vidrado [10].

A maior parte das areias de praia, de dunas e fluviais são essencialmente quartzosas, no entanto, contêm por vezes minerais penalizantes (por exemplo óxidos de ferro) que restringem a sua utilização na construção civil, sendo designadas por “areias comuns”.

As areias especiais são as que possuem características mineralógicas, químicas e mesmo granulométricas que permitem a sua utilização na indústria (sobretudo na cerâmica) [11].

2.1.2.2 Fundentes

As matérias-primas fundentes têm como função aumentar a cinética de sinterização através da formação da fase líquida viscosa, de modo a adequar as características técnicas finais do produto (porosidade, contração e resistência mecânica) a um ciclo de queima industrial [12]. Os fundentes são aplicados na indústria de pavimento e revestimento cerâmico para diminuir a temperatura de cozedura e acelerar o processo de sinterização, gerando as primeiras fases líquidas durante o aquecimento das peças cerâmicas, promovendo assim a densificação e consequente diminuição da porosidade.

• Feldspatos

Os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria cerâmica. Tratam-se de alumino silicatos de sódio ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), potássio ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) ou cálcio ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) – este último inexistente isoladamente na natureza. Podem surgir outras formas menos comuns, contendo Sr em substituição de Ca ou à base de Li, Rb e Cs, ou ainda como mescla isomórfica de feldspatos alcalinos [13].

De forma geral, estes minerais apresentam coloração clara, possuem índices baixos de refração, cristalizam nos sistemas monoclinico ou triclinico, apresentam elevada dureza (6 a

6,5 na escala de Mohs), fácil clivagem em duas das suas direções e densidade entre 2,5 a 2,7 g.cm⁻³ [13].

Quimicamente podem distinguir-se em:

- Ortoclase: feldspato potássico - KAlSi_3O_8 ;
- Albite: feldspato sódico - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$;
- Anortite: feldspato cálcico - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$;
- Espodumena: feldspato de lítio - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Dada a ausência de plasticidade, estes materiais apresentam efeitos sobre outras etapas de fabricação: na fase de prensagem, aumentando a compatibilidade e empacotamento das partículas, e durante a etapa de secagem, aumentando a permeabilidade do compacto [12].

Na fabricação de revestimentos porosos, a introdução de feldspatos deve ser limitada à formação de uma reduzida quantidade de fase vítrea, isto é, a suficiente para promover a ligação entre as partículas e aumentar assim a resistência mecânica dos corpos cozidos, promovendo assim uma retração linear mínima durante a cozedura.

Como o revestimento cerâmico apresenta uma temperatura de cozedura mais baixa que a dos produtos porcelânicos, são usados feldspatos sódicos ou misturas de feldspatos de potássio e sódio, uma vez que estes fundem a temperaturas mais baixas.

Nos produtos porcelânicos, a quantidade relativa de feldspatos é necessariamente maior, para assegurar uma adequada densificação e impermeabilização do material. A quantidade relativa de feldspatos ricos em potássio e sódio deve ser controlada a fim de evitar deformações excessivas durante a sinterização.

• **Calcite (CaCO_3) e dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)**

A calcite e a dolomite são os carbonatos mais utilizados na indústria cerâmica nacional. A calcite resulta de um processo de sedimentação, em meio marinho, de soluções salinas sobressaturadas e resíduos minerais (carbonatos). Após esta fase, ocorre a diagénese na qual os resíduos originais sob o efeito de pressão e temperatura são transformados em calcite.

A dolomite, de origem semelhante à calcite, apresenta durante o processo de formação por diagénese um fenómeno de substituição dos catiões de cálcio por catiões de magnésio (presentes em soluções marinhas saturadas), em que raramente a substituição de cálcio por magnésio atinge 50% nas dolomites naturais.

A calcite e a dolomite não atuam apenas como fundentes: durante a sua queima a libertação de dióxido de carbono (CO_2) fomenta o aumento da porosidade e a expansão dimensional dos corpos cerâmicos. Por outro lado, a sua presença permite eliminar os fenómenos de

inchamento e coração negro associados à presença de matéria orgânica nas argilas [11]. A tabela 4 esquematiza as reações químicas que ocorrem durante a queima da calcite e da dolomite e a figura 6 apresenta as curvas termo-diferenciais associadas à queima, em atmosfera oxidante, da calcite (curva a) e da dolomite (curva b).

Tabela 4 - Reações que ocorrem durante a queima dos carbonatos [10].

Carbonato	Temperatura [°C]	Reação química
CaCO ₃	920	$\text{CaCO}_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
CaMg((CO ₃) ₂)	785	$\text{MgCO}_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
	920	$\text{CaCO}_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

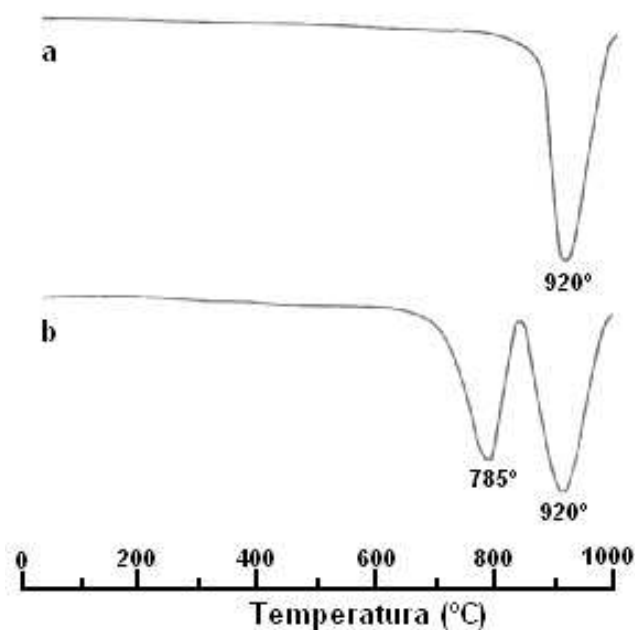


Figura 6 - Curvas termo-diferenciais da calcite (curva a) e da dolomite (curva b) para a decomposição em ar [10].

- **Talco**

O talco é um filossilicato de magnésio hidratado ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) que é usado na indústria do pavimento e revestimento, uma vez que a sua introdução nas pastas cerâmicas favorece o ajuste dilatométrico entre o vidrado e o suporte. As pastas ricas em talco são adequadas para ciclos de cozedura rápida, já que apresentam baixa desgaseificação durante o processo de cozedura das peças cerâmicas.

Em pastas de revestimento cerâmico a adição progressiva de talco à massa padrão produz um aumento considerável da resistência mecânica do cozido e do coeficiente de expansão térmica (α) sem afetar significativamente as propriedades da peça em verde [14].

2.2 A cerâmica de pavimento e revestimento cerâmico

A diversidade de produtos aplicados à indústria de pavimento e revestimento cerâmico, obtidos por processo de prensagem de pó cerâmico atomizado, poderá ser reduzida a categorias de acordo com a Norma ISO 13006 [15,16,17]. A tabela seguinte apresenta os diferentes tipos de produtos, deste sector cerâmico, de acordo com esta norma.

Tabela 5 - Tipos de revestimento cerâmico de acordo com a Norma ISO 13006.

Tipo de produto	Classificação (ISO 13006)	Absorção de água [%]	Resistência mínima à flexão (seco) [N/mm^2]	Aplicação	Resistência ao desgaste por abrasão
Grés porcelanato	BI _a	0,0 – 0,5	35	Pavimentos e paredes (exterior e interior)	Elevada
Grés	BI _b	0,5 – 3,0	30	Pavimentos (interior)	Baixa
Semi-grés	BII _a	3,0 – 6,0	22	Pavimentos (interior)	
Semi-poroso	BII _b	6,0 – 10,0	18	Paredes (interior)	Não é resistente ao desgaste por abrasão
Poroso	BIII	> 10,0	15		

CAPÍTULO 3 – A INFLUÊNCIA DA MOAGEM NO PROCESSO DE COZEDURA DOS MATERIAIS CERÂMICOS

A transição de processos de bi-cozedura para produtos cozidos uma só vez e em ciclos mais curtos obrigou a indústria cerâmica a desenvolver novas pastas, adaptadas a velocidades de sinterização muito superiores. A redução do resíduo de moagem aferido por peneiração, o incremento da quantidade relativa de materiais fundentes e a adição de aditivos sintéticos nas pastas têm permitido reduções de custos energéticos associados ao processo de cozedura nos sectores do revestimento e pavimento cerâmico.

O desenvolvimento tecnológico do processo de moagem foi importante para a redução granulométrica do material. O uso de corpos moentes mistos (alta alumina e sílex) na carga do moinho permite reduzir significativamente o tempo de moagem, melhorando as características da barbotina e reduzindo os consumos energéticos associados a esta operação [18]. Por outro lado, as pastas cerâmicas preparadas por via húmida (moagem das MP a húmido e atomização) apresentam melhores características tecnológicas quando comparadas com as mesmas pastas cerâmicas produzidas por via seca [19]. Este processo apresenta em geral vantagens, dado que permite um melhor controlo do produto final, facilita a sua classificação por tamanhos devido à homogeneidade da emulsão em relação à mistura de sólidos, evita a aglomeração de partículas, em especial de finos, revelando-se também mais económica.

3.1 Processo de moagem

A moagem é uma operação unitária que permite reduzir o tamanho das partículas. A tabela 6 estabelece a relação entre os mecanismos usados na moagem e o tamanho das partículas (entrada e saída) [20].

Tabela 6 - Relação entre as operações de moagem e o tamanho das partículas (entrada e saída do moinho) [20].

		Tamanho das partículas	
		Entrada	Saída
Trituração	Geral	30-20 mm	
	Trituração primária Trituração secundária		5-10mm
Moagem	Geral	5-10 mm	<50 µm
	Moagem primária		~0,5 mm
	Moagem secundária		20 mm -100 µm
	Micronização		<50 µm

De entre os diversos moinhos industriais (de força centrífuga, de rolos ou cilindros, de bolas, de jacto de ar ou vapor) o moinho de bolas, ou Alsing, é o equipamento de moagem mais utilizado na indústria cerâmica, tanto na preparação de pastas cerâmicas como no fabrico de vidrados, sendo a moagem descontínua por via húmida a mais comum neste tipo de equipamento [19].

Trata-se de um processo com elevado consumo de energia, pelo que é importante conhecer as condições que otimizem o seu rendimento. O trabalho realizado por Ribeiro, M.J.P.M e Abrantes, J.C.C (2001), que procura clarificar a influência da natureza da matéria-prima, da densidade da suspensão e da taxa de ocupação do moinho, na operação de moagem, refere vários dos parâmetros que afetam esta operação, nomeadamente:

- o tipo de material a moer (carga do moinho, dimensão e forma das partículas, dureza, homogeneidade do material a moer, humidade, sensibilidade à variação da temperatura e tendência à aglomeração);
- os corpos moentes (dimensões, dureza, densidade);
- velocidade de rotação do moinho.

O mesmo refere ainda que, dependendo do tipo de alimentação e do *layout* do processo industrial, a moagem (via seco ou húmido) pode ocorrer de forma contínua ou intermitente. A natureza dos corpos moentes deve ser adequada ao tipo de material que se pretende moer, podendo variar entre materiais de sílica (seixo), alumina (alta alumina) ou porcelana. Assim como os corpos moentes, o revestimento interno do moinho também depende da natureza do material a moer, podendo ser revestido por borracha, sílica ou alumina. A quantidade de corpos moentes necessária para uma adequada moagem corresponde aproximadamente a 60% do volume do moinho, em que o seu peso poderá ser determinado a partir da seguinte equação:

$$P = V \times d_b \times p \times 0,60 \quad (3.1)$$

onde:

P - Quantidade de bolas (kg);

d_b - Peso específico das bolas (kg/l);

V - Volume útil do moinho (l);

p - Taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55).

A redução do tamanho das partículas num moinho de bolas, ou Alsing, resulta da rotação do moinho em torno de um eixo horizontal (figura 7), que promove o efeito cascata.

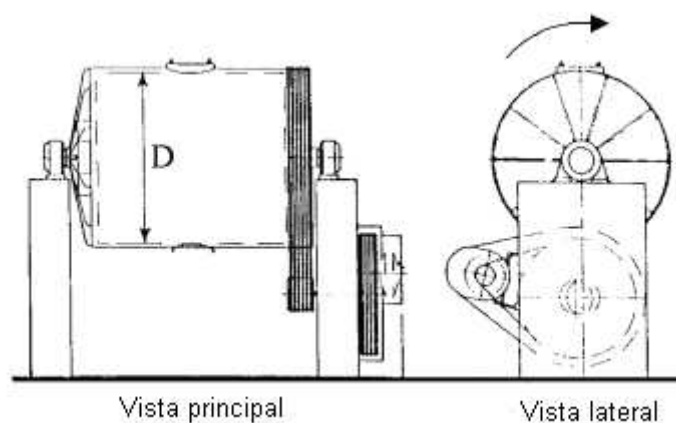


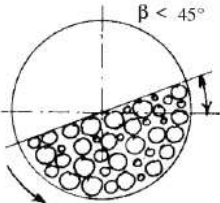
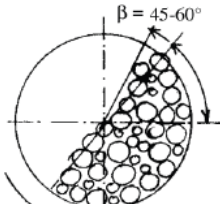
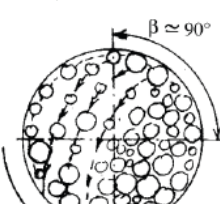
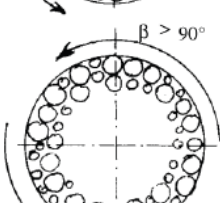
Figura 7 - Moinho de bolas descontínuo (D – Diâmetro interno) [21].

De acordo com o mesmo estudo, o efeito cascata depende da velocidade de rotação do moinho. A velocidade de rotação ótima corresponde a 75% da velocidade angular crítica (V_{AC}), para corpos moentes de baixa densidade, e 60% da V_{AC} , para corpos moentes de alta densidade, sendo a V_{AC} determinada quando a força centrífuga iguala o peso do material:

$$V_{AC} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (3.2)$$

A tabela 7 procura ilustrar a relação entre a aceleração centrífuga, relativamente à aceleração gravítica, e o ângulo formado pelas bolas, que caracterizam o rendimento de moagem.

Tabela 7 - Esquematização do interior de um moinho de bolas sujeito a diferentes valores de aceleração centrífuga (adaptado de Ribeiro, M. e Abrantes, J. (2001)) [21].

Relação entre a aceleração centrífuga (a_c) e a aceleração gravítica (g)	Esquema	Observações
$a_c \ll g$		Como a_c é menor que g , o ângulo formado pelas bolas é menor do que 45° (relativamente à horizontal), pelo que o grau de moagem é reduzido.
$a_c \cong 0,6g$		As bolas estabelecem um ângulo compreendido entre $45-60^\circ$, relativamente à horizontal, e rolam em cascata até à zona inferior do moinho, promovendo um bom grau de moagem.
$a_c = g$		As bolas estabelecem um ângulo aproximado de 90° relativamente à horizontal, reduzindo o efeito cascata e baixando o rendimento da moagem.
$a_c > g$		As bolas estabelecem um ângulo superior a 90° com a horizontal, deixando de realizar o efeito cascata para executarem um movimento circular. Acima de 90° deixa de haver moagem.

Este ponto tem por objetivo introduzir alguns conceitos base sobre o processo de moagem à escala industrial. O leitor interessado em aprofundar estes conceitos poderá consultar o trabalho realizado por Ribeiro, M.J.P.M e Abrantes, J.C.C (2001), assim como as fontes nele referenciadas, que abordam o assunto de forma didática e elucidativa.

3.1.1 Teoria de moagem

De entre os custos associados à operação de moagem (energia, consumo de matérias-primas, mão-de-obra e custos associados à degradação do equipamento) o mais valorizado é sem dúvida o da energia. De acordo com Farelo, M.F. e Lopes, Ana M.C (2001), para

estimar o consumo energético necessário à fragmentação de um sólido aplica-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\delta E}{\delta L} = -KL^n \quad (3.3)$$

Esta equação relaciona a energia (δE) necessária para fragmentar a unidade de massa de um sólido com a variação de tamanho das partículas (δL). Fazendo $n=-2$, -1 ou $-3/2$ obtém-se respetivamente, as leis empíricas de Kick (1885), de Rittinger (1867) e de Bond (1952). É importante referir que nenhuma destas correlações permite um cálculo exato dos consumos energéticos. Enquanto a lei de Rittinger produz melhor estimativa para moagens finas, em que o aumento da superfície por unidade de massa de material é grande, a lei de Kick traduz mais de perto a energia no caso das triturações grosseiras. De entre estas correlações, a de Bond é a que conduz a estimativas mais realistas do consumo de energia no equipamento a instalar:

$$E = 2K \left(\frac{1}{\sqrt{L_2}} - \frac{1}{\sqrt{L_1}} \right) = \frac{2K}{\sqrt{L_2}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{q}} \right) \quad (3.4)$$

onde:

$q = L_1/L_2$ - Quociente de redução de tamanho médio;

K - Coeficiente que depende do material a moer.

Para um moinho contínuo com um caudal de sólido de C ton/h, a energia necessária para reduzir o material entre os dois tamanhos é dada por:

$$E = 10 \times C \times W_i \times \left(\frac{1}{\sqrt{L_2(\mu m)}} - \frac{1}{\sqrt{L_1(\mu m)}} \right) \quad L_1(\mu m) > L_2(\mu m) \quad (3.5)$$

onde W_i é o índice de trabalho.

A energia calculada pela relação de Bond representa o consumo energético total do moinho. O parâmetro W_i (kWh/ton), designado por índice de trabalho, toma valores específicos de acordo com o material a processar e o meio em que se realiza a moagem (a seco ou a

húmido). Segundo Bond, L_1 e L_2 representam diâmetros médios (expressos em μm), definidos como a abertura da malha de um peneiro através do qual passa 80% do material [1]. Os índices de trabalho de Bond em meio húmido encontram-se tabelados.

Para se obter o valor dos correspondentes índices de trabalho em meio seco multiplicam-se os valores tabelados pelo fator 1,34 ($W_{i \text{ seco}} = W_{i \text{ húmido}} \times 1,34$). Na tabela 8 apresentam-se valores de índices de trabalho de Bond para algumas matérias-primas aplicadas na indústria cerâmica [1].

Tabela 8 - Índices de trabalho de Bond em meio húmido de algumas matérias-primas usadas na indústria cerâmica (kWh/ton) [1, 22].

Material	Densidade	Índice de trabalho	Material	Densidade	Índice de trabalho
Areia	2,67	16,46	Feldspato	2,59	11,67
Argila	2,23	7,10	Mica	2,89	134,50
Calcite	2,69	11,61	Vidro	2,58	3,08
Dolomite	2,82	11,31	Gesso	2,69	8,16

3.2 A sinterização de materiais

A sinterização pode ser entendida como um processo no qual um pó compactado (cristalino ou não) é transformado num corpo rígido, por tratamento térmico. Apesar de ser uma prática humana antiga utilizada na produção de utensílios de metal e cerâmica, apenas a partir de 1940 é que esta técnica foi aprofundada sob o ponto de vista científico. Desde então, notáveis progressos foram alcançados na área da ciência dos materiais, nomeadamente na produção de ligas metálicas extremamente resistentes e cerâmicos técnicos [23].

O conhecimento da cinética de sinterização é extremamente importante, uma vez que é nesta etapa que ocorrem os fenómenos de densificação e coalescência de grão que determinam a formação da microestrutura da peça sinterizada. Atualmente não existe um modelo único que permita prever o comportamento de um pó compactado nas diferentes etapas do processo de sinterização, uma vez que esta técnica depende de vários fatores (tabela 9) [23].

Tabela 9 - Factores que influenciam a sinterização e a microestrutura do pó compactado [23].

Variáveis	Matérias-primas	Pó	Forma, tamanho, distribuição granulométrica;
		Química	Composição, grau de pureza, estequiometria, homogeneidade;
	Condições de sinterização	Temperatura, tempo, pressão de conformação, atmosfera, taxa de aquecimento e arrefecimento.	

Sabendo que a redução da energia livre total de um pó compactado é a força motriz da reação de sinterização, em que a energia livre é expressa por γA , onde γ é a energia de interface e A a área total de superfície do pó compactado, a redução da energia livre total pode ser traduzida a partir da seguinte expressão:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (3.6)$$

onde a variação da energia de interface ($\Delta\gamma$) resulta dos fenómenos que promovem a eliminação de poros (densificação), e a variação da área de interface (ΔA) ocorre devido à coalescência de grão. A figura 8 esquematiza os mecanismos de densificação e coalescência de grão que competem entre si durante a sinterização.

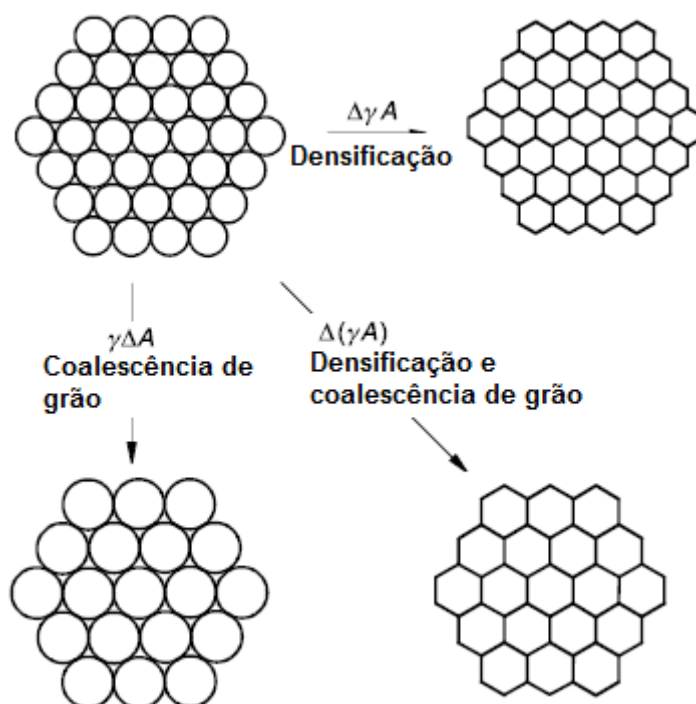


Figura 8 - Fenómenos básicos que ocorrem durante a sinterização sob a força motriz para a sinterização $\Delta(\gamma A)$ [23].

De forma geral, a sinterização reúne um conjunto de processos, que inclui quatro fenômenos que ocorrem simultaneamente e muitas vezes competem entre si. São eles [4]:

- Consolidação: desenvolvimento de pescoços que "soldam" as partículas entre si;
- Densificação: redução da porosidade e consequente retração da peça;
- Coalescência de grão: engrossamento das partículas e dos grãos;
- Reações físico-químicas: no pó e no material sob consolidação.

Os mecanismos de transporte de matéria (por difusão) são aqueles pelos quais ocorrem fluxos de matéria em resposta ao potencial termodinâmico de sinterização, ou seja a redução de energia livre do sistema associada à superfície dos pós.

O transporte da matéria por difusão pode ocorrer nos três estados físicos (sólido, líquido ou gasoso). A maioria dos mecanismos é ativada termicamente porque a ação de temperatura é necessária para superar a barreira de potencial entre o estado inicial de energia mais elevada (pó compactado) e o estado final de mais baixa energia (material consolidado). O processo de difusão atômica em materiais cerâmicos é razoavelmente rápido apenas a temperaturas superiores a $0,6-0,8 T_F$, onde T_F é o ponto de fusão (em K). Por exemplo, a alumina, que funde a cerca de 2320 K, apresenta uma temperatura de sinterização geralmente de 1900 K [4].

Numa fase inicial, o mecanismo de difusão possibilita a formação do pescoço entre as partículas que constituem o pó compactado. A figura 9 apresenta dois modelos geométricos de duas partículas esféricas durante a fase inicial da sinterização: uma sem retração (a) e outra com retração (b).

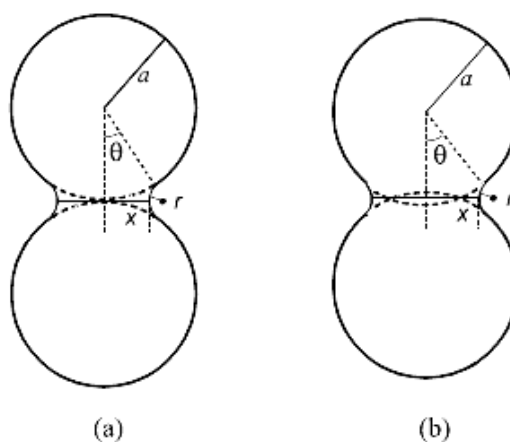


Figura 9 - Modelo de duas partículas para o estágio inicial da sinterização (a) sem retração (b) com retração [23].

onde $\theta = \frac{\Theta}{2}$, Θ é o ângulo diedro, a é o raio da partícula, x e r são os raios principais de curvatura do pescoço.

Em (a), a distância entre as duas partículas permanece constante, mas o tamanho do pescoço aumenta à medida que o tempo de sinterização aumenta. Neste caso não há retração macroscópica e a porosidade do compacto granular não é reduzida significativamente. Em (b), quando o processo de sinterização é continuado, o tamanho do pescoço aumenta devido ao transporte de massa por diferentes mecanismos. A difusão superficial e a difusão na fronteira de grão são importantes mecanismos de transporte de massa em muitos processos de sinterização. Como resultado das tensões no pescoço e da tensão superficial, as partículas são atraídas uma pela outra, originando o mecanismo de densificação e consequente encolhimento e redução da porosidade do material consolidado [23]. A figura 10 mostra a evolução microestrutural típica que ocorre ao longo do processo de sinterização de materiais cerâmicos, desde um pó compactado verde até à obtenção de um corpo denso e consolidado.

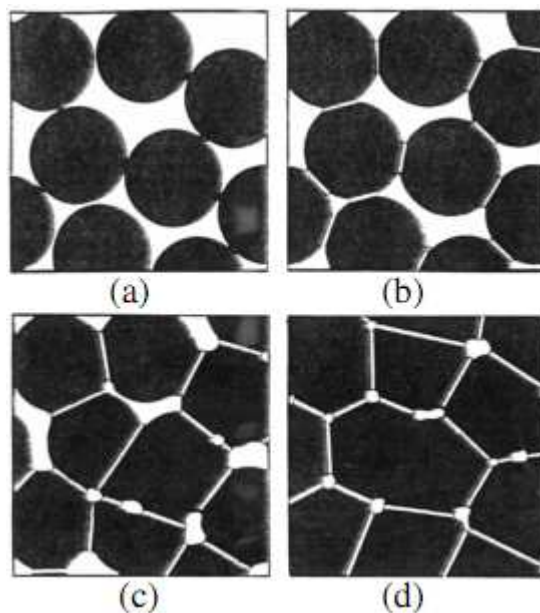


Figura 10 - Representação esquemática da evolução microestrutural que ocorre ao longo do processo de sinterização de um material cerâmico típico: (a) agregado de partículas (corpo verde); (b) início da formação dos pescoços; (c) densificação (redução de porosidade); (d) coalescência de grão [33].

A sinterização pode ser dividida em dois tipos: a sinterização no estado sólido e a sinterização em fase líquida. A sinterização no estado sólido ocorre quando o pó compacto é

densificado totalmente em estado sólido a uma determinada temperatura de sinterização, enquanto a sinterização em fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compacto durante a sinterização.

Regra geral, comparando a sinterização no estado sólido com a sinterização no estado líquido, verifica-se que esta última permite um controlo adequado da microestrutura formada e uma redução no custo de produção. O produto sinterizado apresenta desvantagens em algumas propriedades importantes, nomeadamente nas características mecânicas [23].

Na tabela 10 encontram-se resumidas as características gerais dos diferentes tipos de sinterização aplicados na produção industrial de materiais [4]. Neste estudo será abordada a sinterização via fase líquida, por caracterizar o processo de densificação dos materiais cerâmicos.

Tabela 10 - Tipos de sinterização aplicados na produção industrial de materiais [4].

Sinterização	Características principais	Exemplo de materiais	
Sólida	A quantidade de líquido presente durante a sinterização é nula ou muito reduzida para ser detetada. A consolidação e eliminação da porosidade exigem uma rutura da estrutura granular. Após a sinterização, os grãos são geralmente muito maiores do que as partículas do pó inicial e as suas morfologias são também diferentes. Este tipo de sinterização requer partículas muito finas (micrométricas) e altas temperaturas de tratamento.	Alumina para lâmpadas de vapor de sódio de alta pressão	
Fração volúmica da fase líquida baixa	Apesar da fração volúmica da fase líquida ser reduzida para preencher a porosidade do pó compactado, o líquido presente contribui para o movimento da matéria devido aos fenómenos de dissolução seguido de precipitação. A dissolução parcial das partículas modifica a sua morfologia inicial e pode levar ao desenvolvimento de novas fases.	Cerâmicos técnicos, materiais refratários, alumina para isoladores	
Líquida	Fração volúmica da fase líquida abundante (vulgarmente designada por sinterização vítrea)	Na sinterização vítrea existe uma fase líquida abundante (em alguns casos atinge 20%), que resulta da fusão de alguns componentes de partida ou de produtos de reação desses componentes. A consolidação do material ocorre principalmente pela penetração do líquido nos interstícios devido a forças capilares, seguida de solidificação durante o arrefecimento, para dar origem a fases cristalizadas ou a vidro amorfo. No entanto, a quantidade de fase líquida não deve ser excessiva nem deve apresentar uma viscosidade baixa, a fim de o pó compactado não entrar em colapso durante o tratamento térmico.	Cerâmica de silicatos

3.2.1 A sinterização em fase líquida (aplicada nos materiais cerâmicos)

Várias teorias têm sido desenvolvidas a partir de materiais cerâmicos simples, permitindo estabelecer uma relação entre a cinética de sinterização destes materiais e as características da microestrutura obtida após tratamento térmico.

Vulgarmente, a sinterização de materiais cerâmicos à base de silicatos ocorre na presença de fase líquida através do processo designado por vitrificação (tabela 10). A vitrificação é comum na cerâmica de silicatos, onde as reações entre as matérias-primas de partida originam produtos de fusão a baixa temperatura, com o desenvolvimento abundante de um líquido viscoso. É invulgar que a sinterização na presença de fase líquida não implique qualquer reação química, no caso de uma sinterização simples onde essas reações não têm uma influência significativa, os efeitos de superfície são predominantes. Sendo assim, os principais parâmetros que influenciam a sinterização na fase líquida são os seguintes [4]:

- i) quantidade de fase líquida;
- ii) viscosidade da fase líquida;
- iii) molhabilidade do sólido;
- iv) solubilidades do sólido/líquido.

Para que ocorra sinterização de um pó compactado na presença de fase líquida, a energia associada à fronteira de grão (γ_{FG}) deverá ser cerca de duas vezes menor que a energia de superfície associada à interface entre as fases sólida e líquida (γ_{SL}) [4], ou seja:

$$\gamma_{FG} = 2 \times \gamma_{SL} \times \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (3.7)$$

onde, de acordo com o esquema apresentado na figura 11, o ângulo diedro de equilíbrio (Θ) deve ser menor que 180° para que a densificação ocorra.

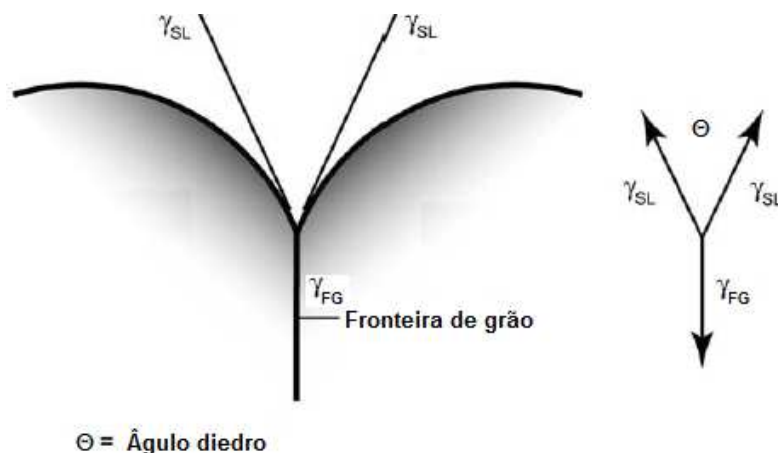


Figura 11 - Representação simplificada do modelo de duas partículas esféricas em contacto, com representação das tensões superficiais e ângulo diedro [26].

Para muitos sistemas cerâmicos Θ é aproximadamente 120° , ou seja, a razão entre γ_{FG} e γ_{SL} é praticamente igual à unidade, ao contrário de sistemas metálicos que apresentam valores desta razão entre 0,25 e 0,50 [4].

Durante a densificação da maioria dos materiais cerâmicos, o desenvolvimento de um líquido viscoso durante a sinterização é crucial para a formação da microestrutura do material sinterizado, em que a quantidade de fase líquida presente e a sua molhabilidade determinam o grau de sinterização [4].

Uma boa molhagem do sólido pelo líquido é um requisito fundamental para a sinterização na presença de fase líquida. A extensão da molhagem é caracterizada pelo ângulo de contato, que depende das várias energias interfaciais para o sistema sólido-líquido-vapor. Normalmente, líquidos com uma baixa tensão superficial imediatamente molham a maioria dos sólidos, fornecendo um baixo ângulo de contato, enquanto líquidos com uma tensão superficial elevada mostram pouca molhagem com um grande ângulo de contato (figura 12). De um ponto de vista molecular, se a coesão entre as moléculas líquidas for maior que a adesão entre o líquido e o sólido, o líquido não quererá molhar o sólido. A figura 12 esquematiza os diferentes tipos de molhabilidade que influenciam a sinterização em fase líquida.

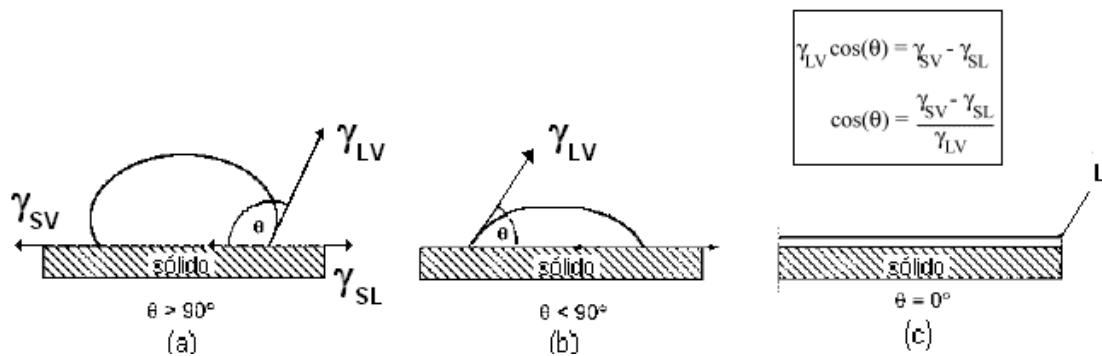


Figura 12 - Molhabilidade de um líquido num sólido durante a sinterização na fase líquida: (a) não há molhagem ($\theta > 90^\circ$); (b) ocorre molhagem ($\theta < 90^\circ$); (c) ocorre espalhamento do líquido no sólido ($\theta = 0^\circ$) [24].

O ângulo de 90° é definido como o limite entre a condição de molhabilidade e a de não molhabilidade. Quando $\theta > 90^\circ$, situação (a), há pouca molhagem. A energia de interface sólido-líquido (γ_{SL}) é alta e o líquido forma um semicírculo, apresentando uma área de interface sólido-líquido pequena. Quando $\theta < 90^\circ$, situação (b), ocorre molhagem. Quando $\theta = 0^\circ$, situação (c), ocorre espalhamento, ou seja, o líquido rodeia completamente a superfície do sólido [24, 25].

A figura 13 exemplifica um sistema de três grãos com a presença de uma fase líquida no ponto triplo:

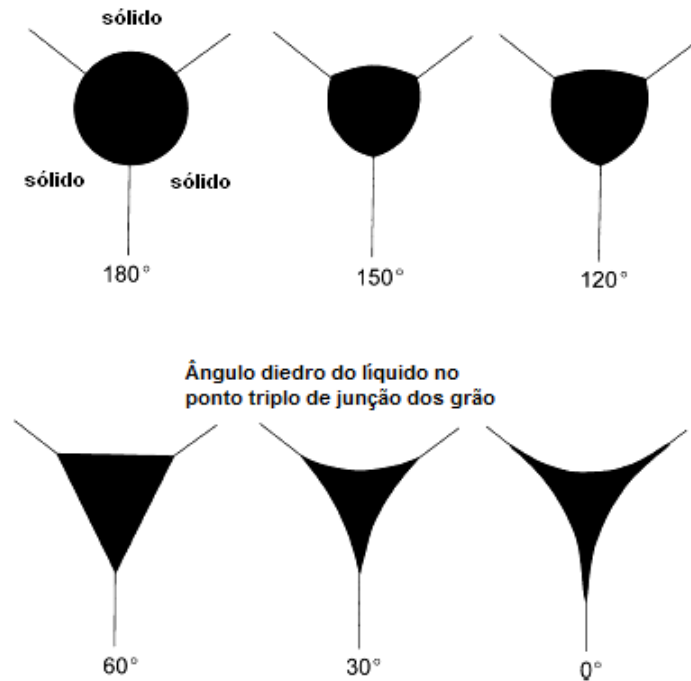


Figura 13 - Sistema de três grãos com líquido no ponto triplo durante a sinterização na presença de fase líquida [26].

As partículas separadas por fronteiras de grão de baixo ângulo frequentemente entram em contato direto umas com as outras durante a sinterização via fase líquida, promovendo o contato e consequente coalescência dos grãos, permitindo assim o crescimento de grão à medida que o processo de sinterização decorre.

De acordo com Germann [26], a sinterização via fase líquida divide o processo de densificação em três estágios: rearranjo, solução/precipitação e densificação final (figura 14).

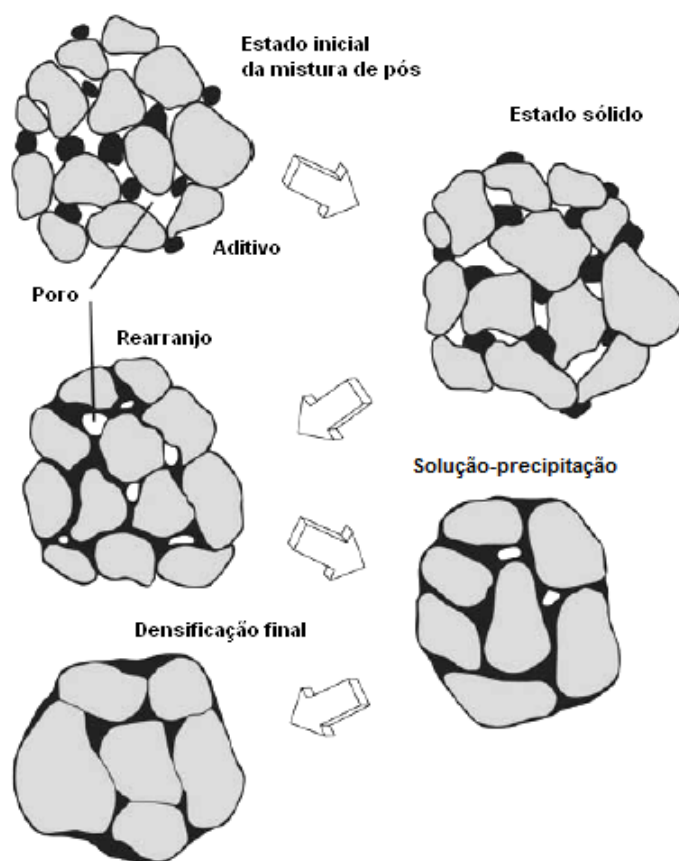


Figura 14 - Esquema das mudanças microestruturais durante a sinterização em fase líquida, começando com uma mistura de pós e poros entre as partículas. Durante o aquecimento as partículas sinterizam, mas quando o líquido se forma e espalha, os grãos sólidos rearranjam-se. A densificação subsequente é acompanhada de coalescência.[26].

No estágio inicial (rearranjo), após a formação de líquido, ocorre uma rápida densificação devida às forças capilares resultantes da molhagem do líquido sobre as partículas sólidas. Esta rápida densificação resulta do rearranjo das partículas sólidas do corpo conformado para uma condição de máximo empacotamento, conforme o esquema da figura 15 [24].

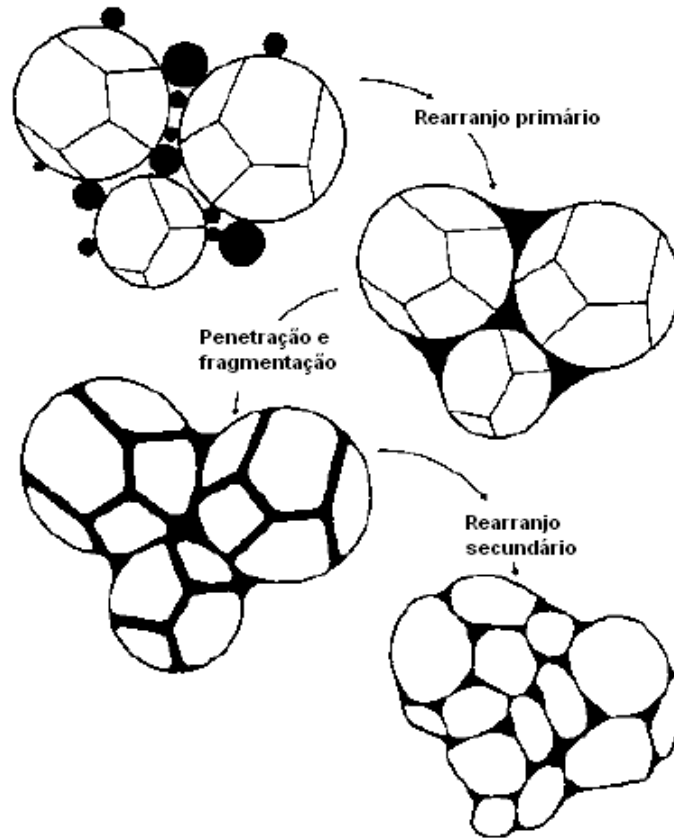


Figura 15 - Esquema da primeira fase (rearranjo) da sinterização via fase líquida de partículas policristalinas [24].

A figura 16 evidencia que a taxa de densificação do corpo cerâmico é elevada nesta fase inicial do processo de sinterização, dado que o declive da curva de retração linear em função do tempo é mais acentuado na zona de rearranjo.

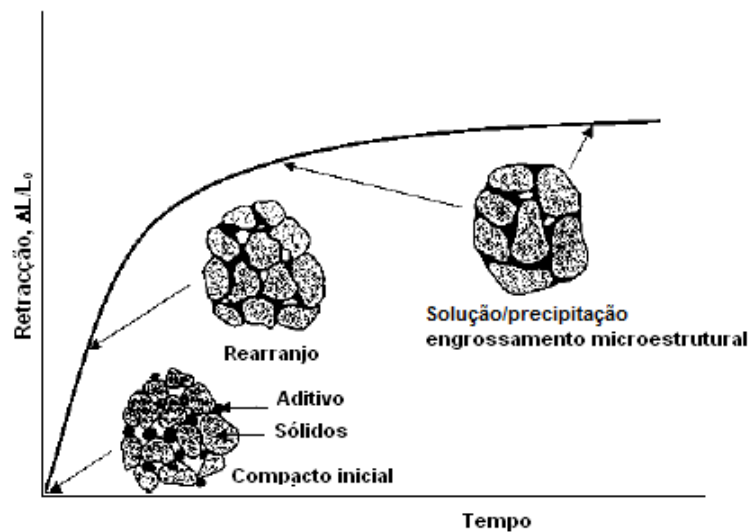


Figura 16 - Evolução esquemática do processo de sinterização via fase líquida de um pó compactado [24].

O estágio de solução-precipitação é caracterizado por densificação, acomodação da forma dos grãos, achatamento do contacto, eliminação de poros e coalescência das partículas. A figura 17 mostra o esquema dos três possíveis mecanismos de densificação que podem ocorrer durante o estágio intermediário de sinterização em fase líquida.

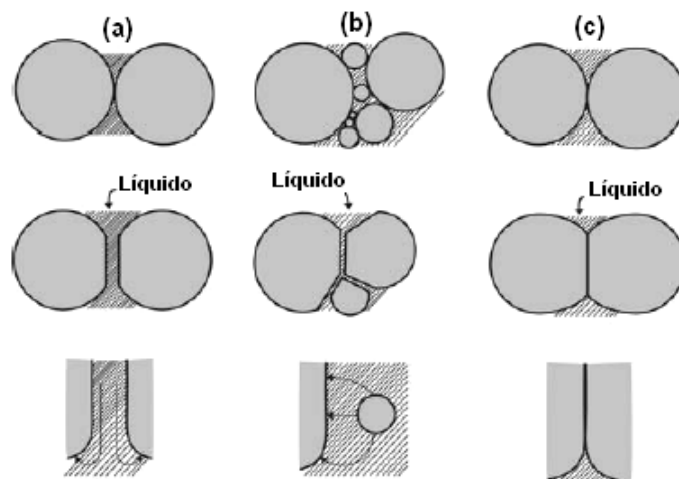


Figura 17 - Mecanismos de acomodação de forma dos grãos e crescimento do pescoço durante o estágio intermediário: (a) achatamento por contacto; (b) dissolução de grãos finos; (c) Difusão no estado sólido [26].

O primeiro mecanismo é o achatamento por contacto (figura 17 (a)) e persiste até que o pescoço atinja uma condição de equilíbrio, definida pelo ângulo diedro de equilíbrio (Θ). O segundo mecanismo envolve a dissolução de pequenos grãos e a precipitação sobre os grãos maiores (figura 17 (b)). Neste caso, ocorre um rearranjo dos grãos, que resulta num preenchimento mais eficiente dos espaços vazios, onde o líquido pode preencher os restantes poros. O terceiro mecanismo (figura 17 (c)) envolve o crescimento da zona de contato inter-grão por difusão ao longo da fronteira de grão líquida molhada, sendo a taxa de densificação reduzida em relação aos mecanismos anteriores. Este apresenta como característica principal a redistribuição da massa depositada onde a fronteira de grão intersecta o líquido, promovendo o fecho dos poros [26].

3.2.1.1 Efeito do tamanho das partículas no processo de sinterização

Existem muitos fatores que influenciam a densificação dos materiais cerâmicos durante a sinterização. Um deles é a distribuição granulométrica das partículas que constituem o pó

cerâmico, em que o tamanho das partículas tem um efeito complexo na sinterização via fase líquida. A taxa de densificação aumenta com a redução do tamanho das partículas que constituem o pó cerâmico, resultando numa melhoria das propriedades mecânicas dos produtos sinterizados. A densificação de materiais cerâmicos é mais rápida para tamanhos de partículas menores, como mostra o gráfico da figura 18.

Na primeira etapa de sinterização (rearranjo), as partículas de menores dimensões assumem o papel principal na densificação, enquanto as partículas de maiores dimensões assumem um papel secundário. Da mesma forma, na segunda etapa (solução-precipitação), o maior grau de densificação ocorre quando usamos partículas de tamanho reduzido, dado que os grãos pequenos apresentam uma solubilidade maior comparativamente com os grãos de maiores dimensões. Por outro lado, na terceira fase (densificação final), a presença de grãos de maiores dimensões poderá induzir um crescimento excessivo dos grãos, pelo que o tamanho das partículas poderá influenciar a cinética de reações presente num sistema sólido/líquido [27].

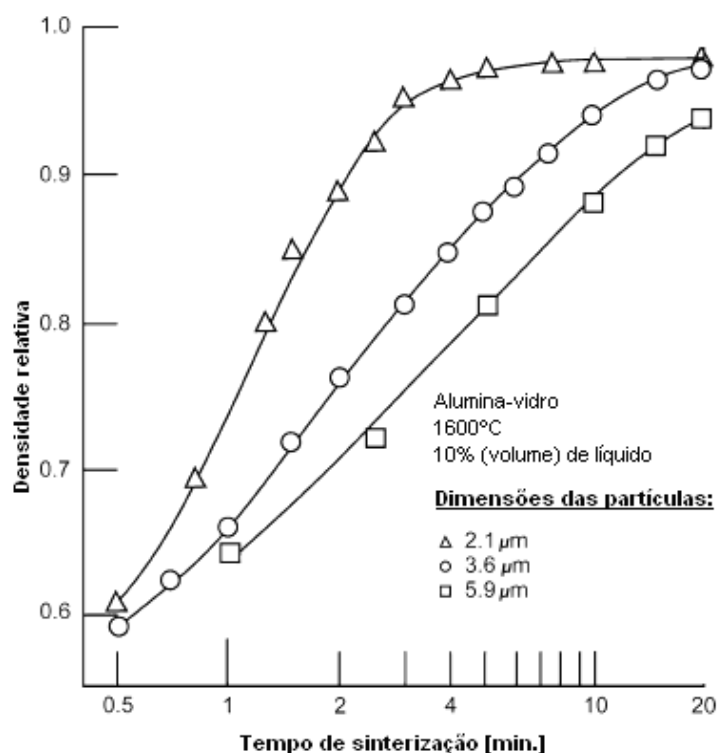


Figura 18 - Análise da densidade relativa aplicada à sinterização via fase líquida de uma amostra de alumina-vidro (10% de vidro), sinterizada em função do tempo e do tamanho das partículas [26].

O efeito do tamanho das partículas na temperatura de sinterização pode ser previsto pela lei de escalas de Herring [28]. Para dois tipos de pós, cujas partículas possuem diâmetros r_1 e

r_2 , existe a seguinte relação para o tempo da reação de sinterização (Δt), à igual extensão de sinterização à mesma temperatura (T):

$$\Delta t_2(T) = \lambda^n \Delta t_1(T) \quad (3.8)$$

onde $\lambda = r_2/r_1$.

O valor de n depende do tipo de mecanismo de difusão que promove a sinterização. Caso a sinterização ocorra através do mecanismo de difusão volumétrica, n é igual a 3. Por outro lado, caso o mecanismo de sinterização seja controlado por difusão via contorno de grão, n é igual a 4.

Supondo que as temperaturas dos espécimes à mesma extensão e tempo de sinterização são respetivamente T_1 e T_2 , então:

$$\Delta t_1(T_1) = \Delta t_2(T_2) = \lambda^n \Delta t_1(T_2) \quad (3.9)$$

Como a taxa de sinterização é inversamente proporcional a Δt_1 , se a taxa de sinterização obedecer à Lei de Arrhenius, então:

$$\lambda^n = \exp \left[\frac{Q_1}{R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \right] \quad (3.10)$$

onde Q_1 , é a energia de ativação da sinterização por difusão do pó com o diâmetro r_1 .

A tabela 11 apresenta, a título ilustrativo, a previsão das temperaturas de sinterização de pós com partículas de diferentes diâmetros, obtida assumindo-se que um pó de Al_2O_3 e com diâmetro de $0,6 \mu m$ é sinterizado com 95% de densidade teórica a $1500^\circ C$ e as energias de ativação são 418 e 543 kJ.mol^{-1} , quando a sinterização da $\alpha\text{-}Al_2O_3$ é obtida com e sem adição de magnésio (Mg), respetivamente [28].

Tabela 11 - Previsão das temperaturas da sinterização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pós) com partículas de diferentes diâmetros [28].

Diâmetro das partículas [μm]	Temperatura de sinterização [$^{\circ}\text{C}$]	
	Difusão volumétrica	Difusão via fronteira de grão
	$Q_1 = 543 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
0,30	1407	1378
0,10	1278	1216
0,08	1255	1187
0,06	1225	1151
0,04	1185	1104
0,03	1158	1072
0,02	1122	1029
0,01	1064	963
0,005	1011	902
	$Q_1 = 418 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
0,30	1381	1345
0,10	1223	1148
0,08	1194	1114
0,06	1159	1072
0,04	1112	1018
0,03	1080	982
0,02	1038	934
0,01	972	860
0,005	913	795

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIAS RELEVANTES

4.1 Planeamento de experiências

Inicialmente, caracterizaram-se as matérias-primas usadas na receita do *porcelanato P (st)*, e o pó cerâmico atomizado resultante do processo de atomização industrial na UNIPASTA. Desta forma ficaram caracterizadas as condições de partida, que serviram de referência antes de se avançar para as moagens a seco (pó cerâmico atomizado) e a húmido (mistura de matérias-primas usadas na preparação do pó cerâmico atomizado *st*).

Posteriormente, procedeu-se à moagem a seco do pó cerâmico atomizado *st* para intervalos de tempo de 30 em 30 segundos (tabela 12).

Tabela 12 - Características da moagem a seco do pó cerâmico atomizado *standard (porcelanato P)*.

Características	Descrição
Tipo de moagem	A moagem em laboratório resulta do trabalho mecânico de um gira jarras (frequência de 50 Hz e potência de 75 kW) sobre uma jarra de porcelana de 1 litro. O moinho foi carregado com 500 g de bolas de <i>alubite 90</i> e 300 g de pó atomizado previamente seco (evita que o pó adira às bolas e paredes do moinho devido à presença de humidade).
Natureza dos corpos moentes	<i>Alubite 90</i> com um teor em Al_2O_3 de 90%, que apresenta um grau de dureza de 9 na escala de <i>Mohs</i> .
N.º de moagens para cada intervalo de tempo	Sete moagens (a fim de obter aproximadamente 2100 g de pó para cada tempo de moagem).
Tempos de moagem [min.]	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0.

De forma análoga, e tendo como referência que 40 minutos correspondem ao tempo de moagem em laboratório para a pasta *st*, fez-se a moagem a húmido da mistura de matérias-primas que constituem a receita do pó atomizado *st* para intervalos de tempo de 5 em 5 minutos.

Tabela 13 - Características da moagem a húmido das matérias-primas que compõem a receita do pó cerâmico atomizado *standard* (*porcelanato P*).

Características	Descrição
Tipo de moagem	A moagem em laboratório resulta do trabalho mecânico de um gira jarras (frequência de 50 Hz e potência de 75 kW) sobre uma jarra de porcelana de 1 litro. O moinho foi carregado com 500 g de bolas de <i>alubite 90</i> , 600 g de material seco (mistura de matérias-primas de acordo com a receita do porcelanato P), 310 g de água e 4,2 g de desfloculante (polissilicato de sódio designado por <i>Poliflux E</i> , comercializado pela empresa ACRILATOS).
Natureza dos corpos moentes	<i>Alubite 90</i> com um teor em Al_2O_3 de 90%, que apresenta um grau de dureza de 9 na escala de <i>Mohs</i> .
N.º de moagens para cada intervalo de moagem	Três moagens para cada tempo de moagem.
Tempos de moagem [min.]	35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90.

Após conhecidos os resultados das moagens a seco (pó cerâmico atomizado *st* - 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0) e a húmido (matérias-primas que compõem a receita do pó cerâmico *porcelanato P* - 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90), optou-se por estudar a moagem a húmido para o tempo de moagem que assegura as melhores características em termos de absorção de água e de retração linear, isto é, baixa absorção de água e elevada retração linear. Optou-se pela redução das partículas via moagem a húmido, porque os resultados da caracterização dos pós compactados, após tratamento térmico, demonstraram que existe uma tendência para o aumento da sinterabilidade com a extensão da operação de moagem.

Para a pasta selecionada (pasta P12 – moagem via húmido de 90 minutos) preparou-se uma série de provetes que foram submetidos a ciclos de cozedura inferiores ao ciclo de referência (51 minutos), de forma a comparar as características cerâmicas (absorção água, retração linear e resistências mecânicas) dos diferentes ciclos de cozedura (25, 28, 32, 38, 43 minutos) com as características cerâmicas da pasta *st* (moagem a húmido de 40 minutos e sinterização num ciclo de cozedura de 51 minutos). As características do ciclo de cozedura aplicado encontram-se resumidas na tabela 14:

Tabela 14 - Características do ciclo de cozedura aplicado à pasta seleccionada (Pasta P12 – moagem de 90 minutos).

Características	Descrição
Tipo de moagem	A moagem em laboratório resulta do trabalho mecânico de um gira jarras (frequência de 50 Hz e potência de 75 kW) sobre uma jarra de porcelana de 1 litro durante 90 minutos. O moinho foi carregado com 500 g de bolas de <i>alubite 90</i> , 600 g de material seco (mistura de matérias primas de acordo com a receita do porcelanato P), 310 g de água e 4,2 g de desfloculante (polissilicato de sódio designado por <i>Polifluxe E</i> e comercializado pela empresa ACRILATOS).
Natureza dos corpos moentes	<i>Alubite 90</i> com um teor em Al_2O_3 de 90%, que apresenta um grau de dureza de 9 na escala de <i>Mohs</i> .
N.º de moagem para cada ciclo de cozedura	Duas moagens para cada tempo de moagem.
Ciclo de cozedura [min.]	25, 28, 32, 38, 43, 51.

4.2 Procedimento experimental

Para realizar a caracterização cerâmica das matérias-primas, pó cerâmico atomizado *st* (*porcelanato P*) e dos produtos resultantes da micronização a seco e a húmido, prensaram-se os provetes numa prensa hidráulica de laboratório (marca *Nannetti*, modelo *Mignon-SSE*). Após prensagem, os provetes foram secos numa estufa a 110 °C (marca *Binder*, modelo *IP20*) durante 2 horas e cozidos num forno de rolos de laboratório (marca *Nannetti*, modelo *ER-15*) para um ciclo de 51 minutos (ciclo de referência).

A fase de preparação dos pós cerâmicos que antecede a etapa de prensagem diverge consoante o caso a estudar

4.2.1 Matérias-primas plásticas

Após desagregar e homogeneizar a matéria-prima (argila/caulino), pesou-se 500 g e moeu-se durante 10 minutos, em meio aquoso (300 ml de água), na presença de desfloculante (1 g de tripolifosfato de sódio), num moinho de Alsing, de forra e corpos moentes de alubite. Secou-se a mistura aquosa numa estufa a 110 °C e desagregou-se cerca de 250 g por moagem (seco), durante 6 minutos num moinho de Alsing com 500 g de corpos moentes. O material foi depois humidificado (6 % de H_2O) e prensado a 85 bar e os provetes resultantes

colocados durante 2 horas numa estufa a 110 °C e cozidos a uma temperatura de *Set Point* de 1160 °C (temperatura de anel: 1088 °C – 1091 °C¹) num forno de rolos durante 51 minutos.

4.2.2 Matérias-primas não plásticas

Após secar a matéria-prima (feldspato) numa estufa a 110 °C, pesou-se 500 g e moeu-se durante 50 minutos em meio aquoso (300 ml de água), na presença de desfloculante (1 g de tripolifosfato de sódio), num moinho de Alsing de forra e corpos moentes de alubite. Secou-se a mistura aquosa numa estufa a 110 °C e desagregou-se durante 4 minutos por moagem (seco), num moinho de Alsing com 500 g de corpos moentes. O material foi depois humidificado (6% de solução CMC²) e prensado a 85 bar. Após prensagem, os provetes foram colocados durante 2 horas numa estufa a 110 °C e cozidos a uma temperatura de 1200 °C (temperatura de anel: 1126 °C – 1131 °C), num forno de rolos durante 51 minutos.

4.2.3 Moagem a seco do pó cerâmico atomizado (porcelanato P)

Após secar o pó cerâmico atomizado, com referência *porcelanato P*, numa estufa a 110 °C, moeu-se 300 g do pó *porcelanato P* num moinho de Alsing de forra e corpos moentes de alubite, durante 0,5 minutos. Para uma melhor representação estatística dos resultados obtidos, realizaram-se sete moagens para cada intervalo de tempo definido na tabela 15.

Tabela 15 - Referência do pó cerâmico em função do tempo de moagem a seco.

Pasta	Sst	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Tempo de moagem [min.]	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Para além de caracterizar os pós resultantes da moagem a seco após cozedura, foi avaliada a granulometria dos mesmos a partir da bateria de peneiros da empresa. Esta bateria usada

¹ Anéis para o controlo da temperatura do processo do fabricante Ferro® - PRTR-LTH: 970 °C-1250 °C (<http://www.cngobil.com/enindex.htm>);

² O CMC é um ligante usado para facilitar a prensagem dos feldspatos. Esta solução aquosa resulta da dissolução de 25 g de CaCl₂ em 5 litros de água, com agitação constante sob o fornecimento calor.

na caracterização granulométrica dos pós é formada pelos seguintes peneiros: 600 µm, 425 µm, 300 µm, 250 µm, 180 µm e 125 µm e pela base.

4.2.4 Moagem a húmido da receita do pó cerâmico atomizado (porcelanato P)

Após pesar as matérias-primas, previamente secas, que compõem a receita do *porcelanato P*, de acordo com a composição apresentada na tabela 16 (para uma base de cálculo de 600 g), moeu-se esta mistura em meio aquoso (310 ml de água) com 4,2 g de desfloculante (polissilicato de sódio) num moinho de Alsing de 1 litro, durante 35 minutos (pasta P1).

Tabela 16 - Composição da receita do pó cerâmico atomizado *standard* (porcelanato P).

MP	Argila 1 [A1]	Argila 2 [A2]	Caulino 1 [C1]	Caulino 2 [C2]	Feldspato 1 [F1]	Feldspato 2 [F2]	Feldspato 3 [F3]	Talco [T1]
[%]	7,00	15,00	15,50	12,00	38,00	8,00	1,00	3,50

Após moagem, verificou-se o resíduo ao peneiro de 45 µm e a densidade da barbotina. Secou-se a barbotina numa estufa a 110 °C e desagregou-se durante 4 minutos num moinho de Alsing, com 500 g de corpos moentes.

A pasta foi humidificada com cerca de 6 % de humidade e prensada a 102 bar. Os provetes foram então colocados durante 2 horas numa estufa a 110 °C e cozidos a uma temperatura de 1200 °C, num forno de rolos durante 51 minutos. O mesmo procedimento foi repetido para as pastas constantes na tabela 17.

Tabela 17 - Referência das pastas resultantes da moagem a húmido em função do tempo de moagem (minutos).

Pasta	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Tempo de moagem [min.]	35	40 (st)	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90

4.2.5 Avaliação das características cerâmicas da pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos) em função do ciclo de cozedura

Após selecionar a pasta que apresenta as melhores características cerâmicas em termos de absorção de água e retração linear, avaliaram-se as características da mesma para ciclos

de cozedura inferiores ao da referência (51 minutos). A tabela 18 apresenta os ciclos de cozedura a que a pasta seleccionada foi submetida.

Tabela 18 - Referência dos ciclos de cozedura da pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos) em função do ciclo de cozedura.

Referência	C1	C2	C3	C4	C5	C6	st ¹
Ciclo de cozedura [min.]	25	28	32	38	43	51	51

4.2.6 Informação necessária para elaborar a avaliação económica

No sentido de avaliar o impacto económico da micronização da pasta *porcelanato P* na redução do seu ciclo de cozedura foi compilada a informação dos equipamentos de laboratório e industriais na tabela 19.

¹ Corresponde à pasta de referência *porcelanato P*, moída a húmido durante 40 minutos, com um resíduo ao peneiro de 45 µm de 2,61 %.

Tabela 19 - Características dos equipamentos utilizados na avaliação económica

Local	Equipamento	Características	
UNIPASTA	Laboratório	Gira-jarras (moinho de laboratório)	Potência do motor [kW] 75 Frequência [Hz] 50 Carga do moinho a seco ¹ [g] 600
		Forno de rolos	Potência elétrica do forno [kW] 9,5 Ciclo de cozedura de referência [min.] 51
	Produção	Moinho industrial	Potência instalada dos motores [kW] 1030 Tipo de moinho Contínuo N.º de câmaras 2 Corpos moentes (1.ª câmara/2ª câmara) Seixo/ alumina Carga do moinho a seco (produção industrial de 28/05/2011) [ton/h] 14 Produção média de barbotina ² /hora 14,54 ton/h (produção industrial do dia 28/05/2011).
CLIPER	Produção	Forno industrial (usado para cozer a pasta porcelanato P)	Ciclo de cozedura [min.] – Formato 33×33 51 Potência elétrica do forno [kWt] 7536 m ² de pavimento produzidos por hora 300 Consumo de gás natural [Nm ³ /m ² de pavimento] ³ 1,572

Nota: 1m² de pavimento ≈ 20 kg de pó atomizado (valor fornecido pela CLIPER)

¹ Densidade da barbotina do porcelanato P produzida em laboratório: 1680-1700 g/l;

² Densidade da barbotina do porcelanato P produzida em ambiente industrial: 1680-1700 g/l.

³CLIPER (Março de 2009): Produziu-se 149258m² de porcelanato P com um consumo de gás natural de 234576 Nm³.

4.3 Parâmetros avaliados na caracterização dos materiais cerâmicos (matérias-primas, pós cerâmicos)

Na avaliação das propriedades das massas cerâmicas foram realizados os seguintes ensaios cerâmicos: humidade após prensagem, absorção água, retração linear, resistência mecânica a seco e a cozido e perda ao rubro.

4.3.1 Determinação da humidade após prensagem

A humidade após prensagem quantifica a quantidade de humidade que o pó cerâmico apresenta antes de ser prensado. Este parâmetro é avaliado a partir da perda de massa, quando uma peça verde é colocada numa estufa a 110 °C durante duas horas. A percentagem de humidade após prensagem (% H prens.) é calculada pela seguinte expressão:

$$\%H_{\text{prens.}} = \frac{(P_v - P_s)}{P_v} \times 100 \quad (11)$$

em que:

P_v – Massa do corpo cerâmico verde [g];

P_s – Massa do corpo cerâmico seco [g].

4.3.2 Determinação da absorção de água

A absorção de água de uma peça cerâmica permite medir a porosidade e avaliar a vitrificação do material. Este parâmetro é avaliado a partir do aumento de massa quando uma peça é mergulhada em água a ferver durante duas horas, sendo de seguida arrefecida num banho de água fria. A percentagem de absorção de água (% AA) é calculada através da seguinte expressão:

$$\%AA = \frac{(P_a - P_s)}{P_s} \times 100 \quad (12)$$

em que:

P_a – Massa do corpo cerâmico húmido [g];

P_s – Massa do corpo cerâmico a seco [g].

4.3.3 Determinação da retração linear (verde-seco, seco-cozido, total e ao molde)

Durante a secagem das peças cerâmicas conformadas, ocorre libertação de água por evaporação, promovendo uma diminuição do volume das mesmas. Esta variação, pode ser analisada através da retração linear verde-seco (% R_{v-s}), calculada pela seguinte expressão:

$$\%R_{v-s} = \frac{(L_v - L_s)}{L_v} \times 100 \quad (13)$$

em que:

L_v – Dimensão da peça em verde [cm];

L_s – Dimensão da peça em seco [cm].

Durante a cozedura, ocorre a formação de fases líquidas que preenchem os espaços vazios e promovem a aproximação das partículas que constituem o corpo cerâmico. Esta aproximação promove a diminuição de porosidade e consequentemente a redução do tamanho das peças. Esta variação, expressa em percentagem, designa-se por retração linear seco-cozido (% R_{s-c}) e é calculada pela seguinte expressão:

$$\%R_{s-c} = \frac{(L_s - L_c)}{L_s} \times 100 \quad (14)$$

em que:

L_s – Dimensão da peça em seco [cm];

L_c – Dimensão da peça em cozido [cm].

A retração total (R_{total}) permite quantificar a contração que a peça sofre durante o processo de secagem e cozedura. É expressa em percentagem e é determinada a partir da seguinte equação:

$$\%R_{total} = \frac{(L_v - L_c)}{L_v} \times 100 \quad (15)$$

em que:

L_v – Dimensão da peça em verde [cm];

L_c – Dimensão da peça em cozido [cm].

4.3.4 Determinação da resistência mecânica (a seco e a cozido)

A resistência mecânica de um corpo cerâmico é avaliada num tensómetro. O corpo cerâmico é sujeito a uma força mecânica até sofrer rutura.

Durante o processo de cozedura ocorrem reações químicas que originam a formação de novas fases cristalinas e fusões parciais, que levam à consolidação do material através da formação de uma estrutura que se torna rígida durante o processo de arrefecimento e com maior resistência mecânica que o material seco. A resistência mecânica (expressa em kgf/cm^2) é determinada a partir da seguinte expressão:

$$RM = \frac{(3 \times F \times L)}{(2 \times b \times h^2)} \times 100 \quad (16)$$

em que:

F – Força de rutura [kgf];

L – Distância entre os apoios [cm]¹;

B – Comprimento da peça [cm];

h – Espessura medida na secção de rutura [cm].

¹ No caso específico da UNIPASTA, o tensómetro (fabricante Gabrielli e modelo CR4) apresenta uma distância entre os apoios de 8 cm.

4.3.5 Determinação da perda ao rubro

Durante o processo de cozedura, ocorre a combustão da matéria orgânica, decomposição de certos minerais, tais como carbonatos (calcite e dolomite), sulfatos e minerais argilosos, com emissão de substâncias gasosas. Estas transformações, no seu conjunto, dão origem a uma diminuição da massa inicial do corpo cerâmico. A perda ao rubro (%PR) é determinada a partir da seguinte expressão:

$$\%PR = \frac{(P_s - P_c)}{P_s} \times 100 \quad (4.7)$$

em que:

P_s – Massa do corpo cerâmico seco [g];

P_a – Massa do corpo cerâmico cozido [g].

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas introduzidas na receita do porcelanato P

De acordo com o capítulo anterior (itens 4.2.1 e 4.2.2), procedeu-se à caracterização das matérias-primas plásticas e não plásticas. Os resultados obtidos encontram-se resumidos nas tabelas seguintes (tabelas 20, 21 e 22).

Após cozer as matérias-primas argilosas num forno de rolos a 1160 °C (temperatura de anel: 1088 °C – 1091 °C), durante 51 minutos, verificaram-se os seguintes resultados (tabela 20).

Tabela 20 - Características cerâmicas das MP plásticas usadas na preparação do porcelanato P (standard).

MP	H Prens. [%]	R _{V-S} [%]	R _{S-C} [%]	R _{total} [%]	R _{molde} [%]	PR [%]	AA [%]	RMS [kgf/cm ²]	RMC [kgf/cm ²]	α [°C ⁻¹] ¹
A1	7,70	1,14	6,93	7,24	6,19	9,26	5,51	78,22	508,57	49,77E-07
A2	7,57	1,14	6,29	6,87	5,80	8,73	4,49	86,28	381,47	50,22E-07
C1	5,90	1,15	2,45	2,39	1,27	7,56	15,45	35,22	189,85	54,57E-07
C2	6,61	0,08	3,13	3,21	2,01	9,05	14,52	43,96	151,54	55,14E-07

De acordo com estes resultados, verifica-se que as argilas utilizadas na preparação da pasta *porcelanato P* (A1 e A2) mostram uma perda ao rubro superior à dos caulinos (9,26% e 8,73% respetivamente), apesar de ser relativamente inferior à perda de massa esperada pela desidroxilação estrutural. Este comportamento resulta da presença de matéria orgânica.

A presença de matéria orgânica confere a plasticidade necessária para uma adequada conformação, secagem e cozedura das peças cerâmicas. No entanto, a presença de matéria orgânica em excesso origina “coração negro” e dificulta a desgaseificação das peças durante a sua cozedura, originando defeitos (formação de bolhas).

Estas argilas apresentam uma reduzida absorção de água quando comparada com a dos caulinos utilizados. Este facto deve-se ao carácter refratário dos caulinos, que são introduzidos com o intuito de branquear as pastas cerâmicas.

¹ Análise dilatométrica realizada no dilatómetro óptico do fabricante Misura 3. A taxa de aquecimento aplicada durante a dilatação térmica foi de 10 °C/minuto, entre 50 e 573 °C;

Os fundentes, introduzidos sob a forma de feldspatos, foram igualmente caracterizados. A tabela 21 esquematiza os resultados obtidos após a sua cozedura no forno de laboratório, à temperatura de cozedura da pasta *porcelanato P*, a 1200 °C (temperatura de anel: 1126 °C – 1131 °C) durante 51 minutos.

Tabela 21 - Características cerâmicas das MP não plásticas usadas na preparação do Porcelanato P (standard)¹.

MP	R _{s-c} [%]	R _{molde} [%]	PR [%]	AA [%]
F1	11,65	10,72	1,10	0,30
F2	11,91	11,26	0,80	0,38

Os feldspatos (F1 e F2) apresentam baixa absorção de água e elevada retração (seco/cozido) e são responsáveis pela formação da fase líquida durante o processo de cozedura das pastas cerâmicas, devido à presença de óxidos alcalinos na sua composição.

O talco é introduzido na pasta porcelânica de forma a conferir estabilidade ao corpo cerâmico. A tabela 22 mostra as suas características.

Tabela 22 - Características do talco usado na preparação do *porcelanato P* (standard).

MP	Humidade [%]	Cor		PR [%]	Composição química		
		L*	b*		MgO	CaO	Fe ₂ O ₃
T1²	<5	>64	<15	7,0-11,0	25,0-29,0	1,25-3,75	1,0-2,75

O talco é um silicato de magnésio, contendo frequentemente CaO e óxido de ferro como impurezas. Os elementos alcalino-terrosos e o óxido de ferro são reconhecidos agentes fundentes.

¹ Não é possível realizar a caracterização do feldspato F3 porque funde facilmente (durante o processo de cozedura funde e danifica os rolos do forno);

² As características apresentadas para o talco correspondem ao resumo da ficha de especificações do talco Fluxite E, comercializado pelo fornecedor *Rio Tinto Minerals*.

5.2 Caracterização do porcelanato P

Antes de iniciar a moagem do pó cerâmico atomizado produzido industrialmente (porcelanato P), realizou-se a sua caracterização a fim de estabelecer as condições de partida deste trabalho. A tabela 23 apresenta a caracterização do porcelanato P, quando prensado e cozido num forno de laboratório à temperatura de 1200 °C (temperatura de anel: 1126 °C – 1131 °C)).

Tabela 23 - Características cerâmicas do *porcelanato P (standard)*¹ obtido na produção industrial de 26/01/2011 com um resíduo ao peneiro de 45 µm de 3,79%.

	H Prens. [%]	R _{V-S} [%]	R _{S-C} [%]	R _{total} [%]	R _{molde} [%]	PR [%]	AA [%]	RMS [kgf/cm ²]	RMC [kgf/cm ²]	α [°C ⁻¹] ²
<i>porcelanato P</i>	6,06	0,11	7,89	7,99	7,37	4,98	0,44	43,92	693,70	100,83E-07

A partir da análise das características cerâmicas do *porcelanato P*, produzido industrialmente, constata-se que o produto é classificado com a categoria Bl_a, dado que apresenta uma absorção de água inferior a 0,5 %. Por outro lado, apresenta uma baixa percentagem de absorção de água e exibe uma elevada resistência mecânica a cozido, que indicia um grau de sinterabilidade elevado do corpo cerâmico.

Para além da caracterização do porcelanato P, analisou-se igualmente a sua distribuição granulométrica (ver tabela 24 e figura 19).

¹ Condições de cozedura: ciclo de cozedura de 51 minutos com temperatura de 1200 °C (temperatura de anel: 1126-1131 °C);

² Análise dilatométrica realizada no dilatómetro óptico do fabricante Misura 3. A taxa de aquecimento aplicada durante a dilatação térmica é de 10 °C/minuto, entre 50 e 573 °C;

Tabela 24 - Distribuição granulométrica do porcelanato P obtido na produção industrial de 26/01/2011.

Distribuição granulométrica	Granulometria do peneiro [μm]						base
	>600	>425	>300	>250	>180	>125	
	11,57	28,76	32,62	7,01	11,50	6,22	2,47

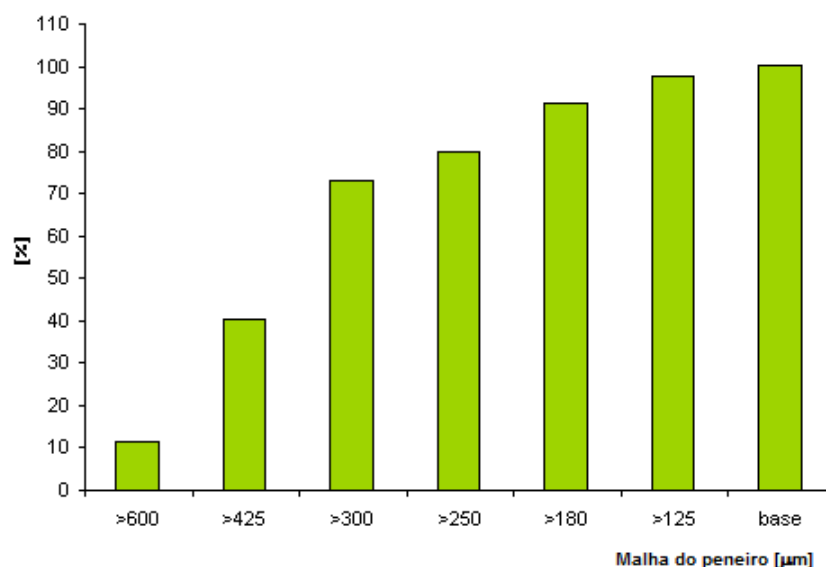


Figura 19 - Curva cumulativa de distribuição granulométrica do pó cerâmico atomizado *porcelanato P*.

Esta evolução é comum num pó com adequada fluidez para conformar por prensagem [5]. As partículas possuem tamanhos que oscilam (80% em volume) entre 600 e 125μm. O tamanho médio da amostra é de cerca de 375μm.

A tabela 25 mostra a composição química da pasta *porcelanato P*, realizada no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV). A quantidade de óxidos fundentes é relativamente baixa quando comparada com as de SiO₂ e Al₂O₃.

Tabela 25 - Análise química do porcelanato P realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.

Composição química quantitativa [%] ¹											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	PR [%]
Valor obtido	67,0	19,2	<0,3	2,3	2,7	0,56	1,0	1,2	<0,30	0,30	5,2
Incerteza	2	0,8	n.a.	0,3	0,3	0,05	0,1	0,1	n.a.	n.a.	0,6

¹ Análise realizada pelo Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV) a 22/06/2011.

5.3 Caracterização do produto resultante da moagem a seco do pó cerâmico atomizado porcelanato P, em função do tempo de moagem

Inicialmente usou-se o pó cerâmico atomizado sem efetuar previamente a sua secagem. No entanto, durante a moagem no gira-jarras, constatou-se que o pó moído ficava aglomerado nos corpos moentes e paredes do moinho. Desta forma, optou-se por secar o pó cerâmico atomizado de referência antes da moagem a seco. Na tabela 26 apresenta-se a análise granulométrica do produto resultante da moagem a seco do porcelanato P.

Tabela 26 - Análise granulométrica dos pós obtidos por moagem a seco.

Tempo de moagem [min.]	Análise granulométrica [µm]						
	>600	>425	>300	>250	>180	>125	base
0:00	11,57	28,76	32,62	7,01	11,50	6,22	2,47
0:30	2,44	14,75	28,80	15,96	18,75	11,57	7,43
1:00	1,08	2,61	13,38	11,00	42,57	16,50	12,25
1:30	0,90	1,68	12,68	9,06	49,55	13,31	12,51
2:00	1,32	2,61	17,44	22,59	41,70	11,62	2,29
2:30	2,29	3,10	44,46	6,91	8,61	23,25	11,22
3:00	0,93	1,71	2,72	2,60	59,57	12,69	19,30
3:30	3,18	4,22	15,24	17,97	43,17	11,08	4,84
4:00	2,30	4,54	10,72	9,44	42,50	22,73	6,74
4:30	3,31	5,66	49,39	16,58	16,03	7,27	1,48
5:00	0,15	1,72	2,29	4,92	36,42	33,14	20,66

Na figura 20 apresenta-se a evolução cumulativa de distribuição granulométrica em função do tempo de moagem. Como se pode observar, os resultados obtidos não apresentam uma boa correlação entre o grau de cominuição das partículas e o tempo de moagem.

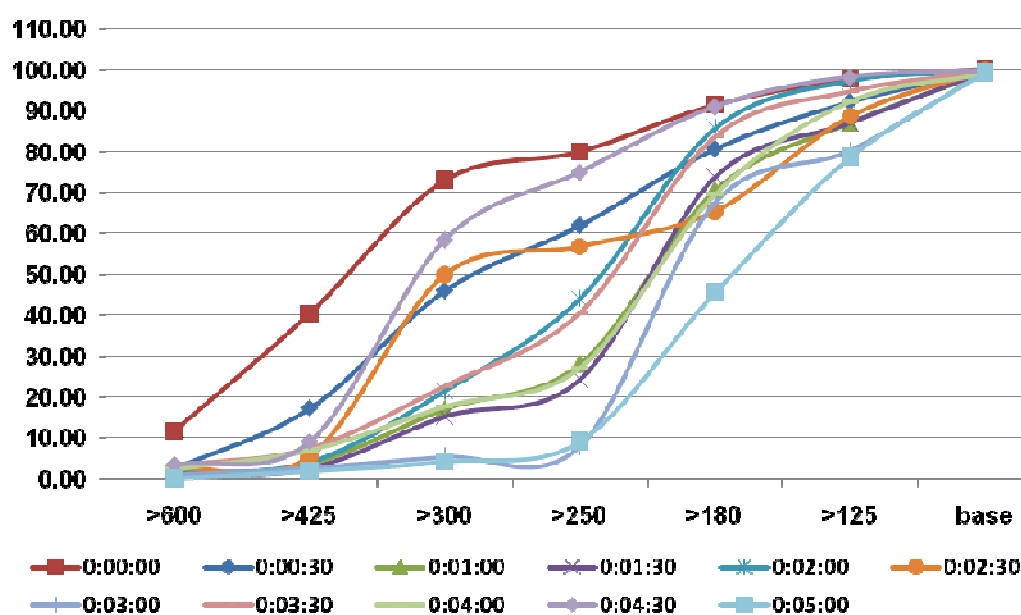


Figura 20 - Evolução cumulativa de distribuição granulométrica dos pós obtidos por moagem a seco.

Apesar de a moagem a seco originar a redução das partículas, esta redução não é coerente com o tempo de moagem.

A evolução das características do material prensado e cozido, após moagem a seco do pó atomizado *porcelanato P* por tempos distintos, mostra-se na tabela 27.

Tabela 27 - Caracterização cerâmica das amostras prensadas e cozidas de pó Porcelanato P moído a seco durante tempos distintos.

Tempo moagem a seco [min.] ¹	H Prens. [%]	R _{S-C} [%]	R _{total} [%]	R _{molde} [%]	PR [%]	A.A. [%]	RMC [kg/cm ²]
0,0	6,06	7,89	7,99	7,37	4,98	0,44	693,70
0,5	6,47	7,27	7,35	6,33	5,14	0,36	715,59
1,0	5,73	7,48	7,53	6,58	5,15	0,42	416,34
1,5	6,27	7,57	7,65	6,69	5,20	0,34	368,61
2,0	6,27	7,38	7,46	6,52	5,17	0,27	663,91
2,5	7,14	7,42	7,49	6,57	5,11	0,28	658,74
3,0	7,06	7,30	7,40	6,47	5,09	0,20	714,09
3,5	6,53	7,63	7,69	6,78	5,12	0,21	633,07
4,0	6,22	7,70	7,76	6,94	5,12	0,22	520,24
4,5	6,37	7,67	7,75	6,90	5,12	0,22	527,98
5,0	6,53	7,52	7,60	6,77	5,12	0,21	526,70

¹ Moagem a seco de acordo com a tabela 11.

O aumento do tempo de moagem não aumenta a sinterabilidade do pó cerâmico atomizado, sobretudo para tempos de moagem superiores a 3 minutos. As figuras seguintes (21, 22 e 23) confirmam a referida ineficácia do processo de cominuição no aumento da sua reatividade, sugerindo que o processo de moagem a seco adotado não é adequado aos propósitos definidos.

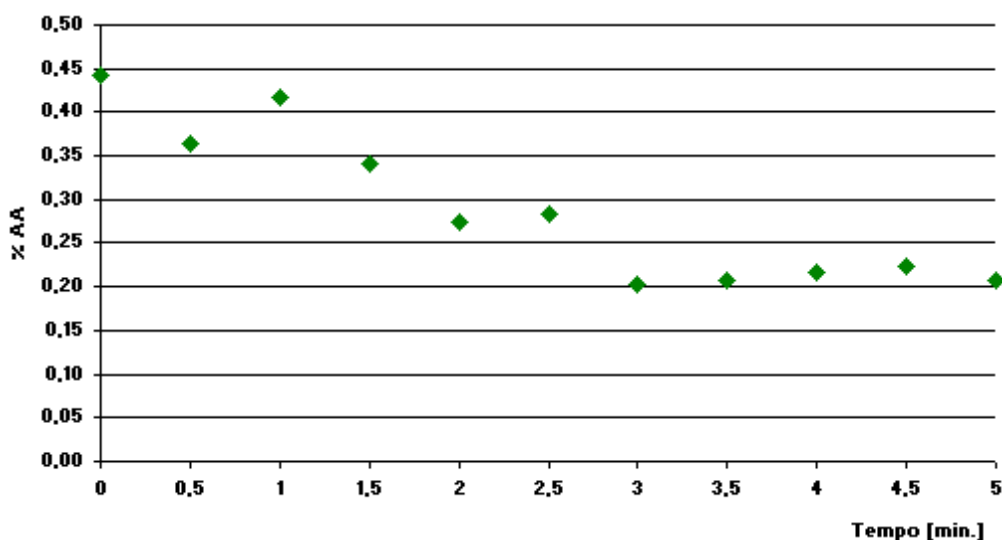


Figura 21 - Evolução da percentagem de absorção de água de amostras de pó cerâmico atomizado porcelanato P em função do tempo de moagem a seco.

Como esperado, verifica-se uma tendência de diminuição da absorção de água à medida que o tempo de moagem aumenta. No entanto, esta tendência só é significativa até aos três minutos de moagem, permanecendo praticamente constante acima deste valor (%AA \approx 0,2 %).

A figura 22 mostra a evolução da retração seco/cozido em função do tempo de moagem, confirmando a ineficácia do processo no aumento da reatividade do material. Como consequência, a resistência mecânica das amostras não mostra qualquer evolução tendencial (figura 23).

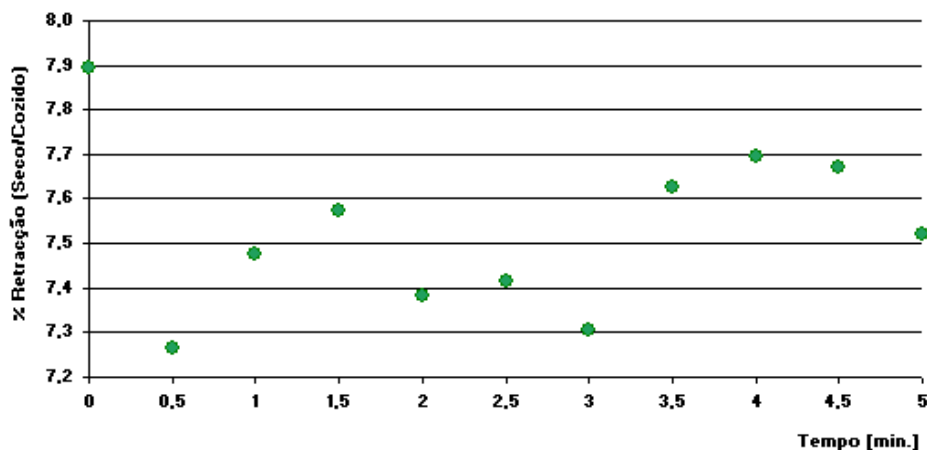


Figura 22 - Evolução da porcentagem de retração (seco/cozido) em função do tempo de moagem a seco do pó cerâmico atomizado *porcelanato P*.

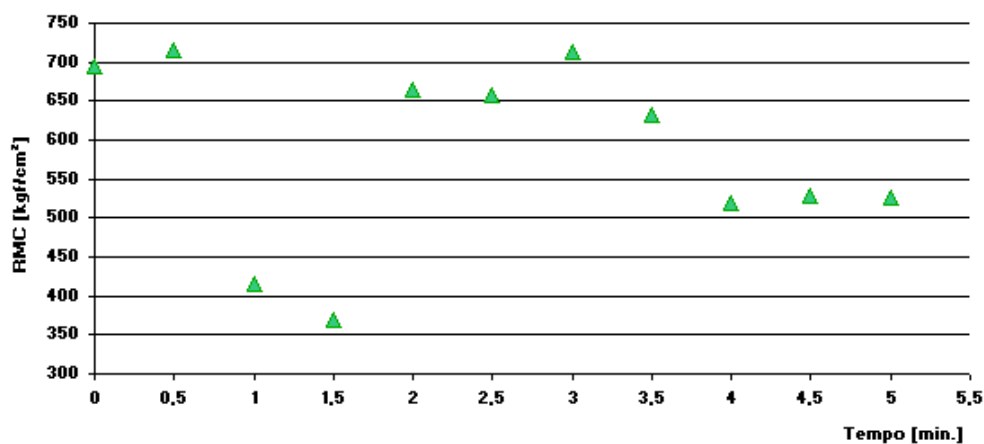


Figura 23 - Evolução da resistência mecânica a cozido em função do tempo de moagem a seco do pó cerâmico atomizado *porcelanato P*.

Conclui-se que a operação de moagem a seco do pó cerâmico atomizado, utilizada no âmbito deste trabalho, não acarreta melhoria nas propriedades dos corpos prensados e cozidos. Como tal, sugere-se a utilização de uma tecnologia de cominuição alternativa, como por exemplo com recurso a moinho de atrito, que traduza uma moagem mais eficaz.

5.4 Caracterização do produto resultante da moagem da receita do porcelanato P em função do tempo

Como alternativa à moagem a seco do pó cerâmico atomizado, realizaram-se doze moagens a húmido da mistura de matérias-primas que compõem a receita do porcelanato P, tendo como referência que o tempo de moagem a húmido para a preparação de pastas cerâmicas no laboratório da empresa (UNIPASTA) é de 40 minutos.

A tabela 28 mostra a evolução do grau de cominuição, aferida pela percentagem de resíduo ao peneiro de 45µm, bem como a variação das características das amostras prensadas, após secagem e cozedura, com o tempo de moagem.

Tabela 28 - Caracterização cerâmica dos pós obtidos por moagem a húmido da receita do porcelanato P, em função do tempo de moagem (ciclo de cozedura de 51 minutos).

Tempo de moagem ¹ [min]	R _{45µm} [%]	ρ [g/l]	H Prens. [%]	R _{S-C} [%]	R _{total} [%]	R _{molde} [%]	PR [%]	A.A. [%]	RMS [kg/cm ²]	RMC [kg/cm ²]
35 (P1)	4,14	1679	5,45	6,14	6,17	5,29	5,05	7,03	39,57	106,09
40 (P2) ²	2,61	1680	6,05	6,65	6,68	5,80	5,02	1,19	45,90	400,26
45 (P3)	2,07	1679	4,33	7,23	7,25	6,38	5,02	0,65	28,17	52,66
50 (P4)	1,87	1667	5,67	6,98	7,01	6,15	5,30	0,59	35,89	351,62
55 (P5)	1,54	1676	5,80	7,62	7,66	6,75	4,99	0,43	31,56	61,39
60 (P6)	1,19	1661	5,79	7,85	7,89	7,01	5,09	0,34	41,65	362,17
65 (P7)	0,88	1681	5,78	8,01	8,06	7,18	4,98	0,19	35,38	113,38
70 (P8)	0,60	1675	5,90	8,19	8,24	7,38	5,39	0,19	39,34	123,01
75 (P9)	0,66	1660	5,95	8,26	8,30	7,43	4,97	0,24	35,85	561,85
80 (P10)	0,50	1656	5,59	8,51	8,55	7,71	4,98	0,21	36,24	364,49
85 (P11)	0,48	1675	6,35	9,12	9,15	8,22	5,03	0,11	34,87	594,14
90 (P12)	0,29	1678	6,80	8,92	8,96	8,04	5,12	0,10	36,03	617,97

Ao contrário do que sucedia com a operação de moagem a seco do pó cerâmico atomizado, a moagem a húmido realizada, nitidamente mais eficaz, origina cominuição do material, confirmada pela redução da quantidade de material retido no peneiro de 45µm (figura 24).

¹ Moagem a húmido de acordo com a tabela 13.

² Características da pasta *porcelanato P standard* preparada em laboratório.

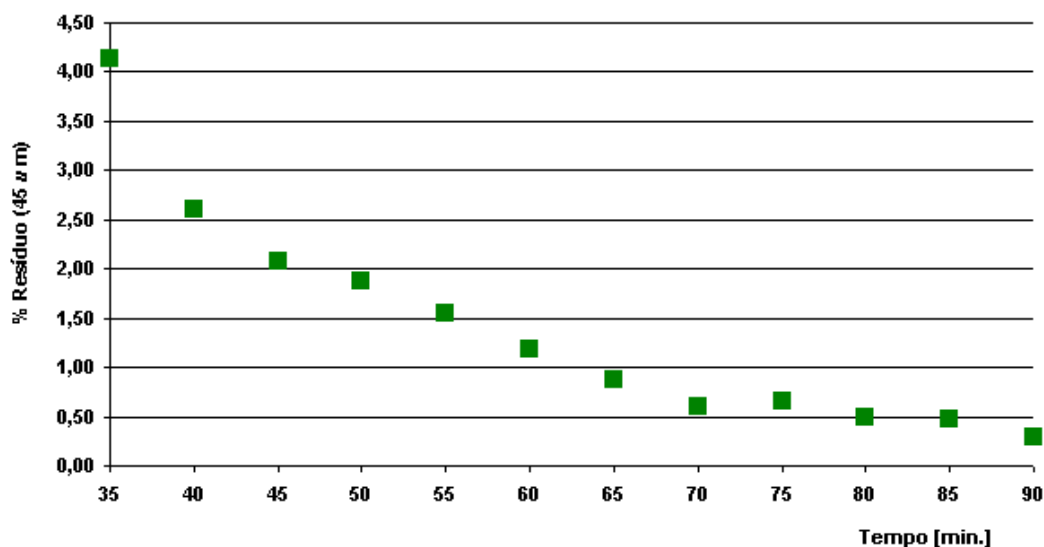


Figura 24 - Evolução do resíduo de moagem ao peneiro de 45µm em função do tempo de moagem a húmido da receita do *porcelanato P*.

A superior finura do pó, conseguida através deste processo de moagem, traduz-se no aumento de reatividade do material durante a cozedura. As figuras seguintes (25, 26 e 27) permitem confirmar a eficácia do processo de cominuição no aumento da sua reatividade e, consequentemente, a melhoria nas propriedades dos corpos prensados e cozidos, nomeadamente, a diminuição da %AA e o aumento da retração (seco/cozido) e da RMC. É importante referir que as oscilações verificadas na figura 27 e na tabela 28 resultam de deficientes condições de prensagem, existentes no laboratório da UNIPASTA aquando da realização dos ensaios.

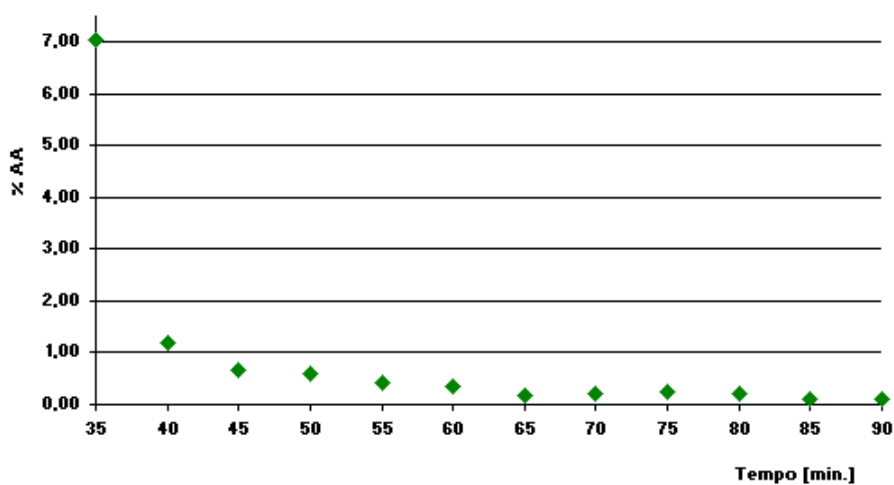


Figura 25 - Evolução da absorção de água (%) em função do tempo de moagem a húmido da receita do *porcelanato P*.

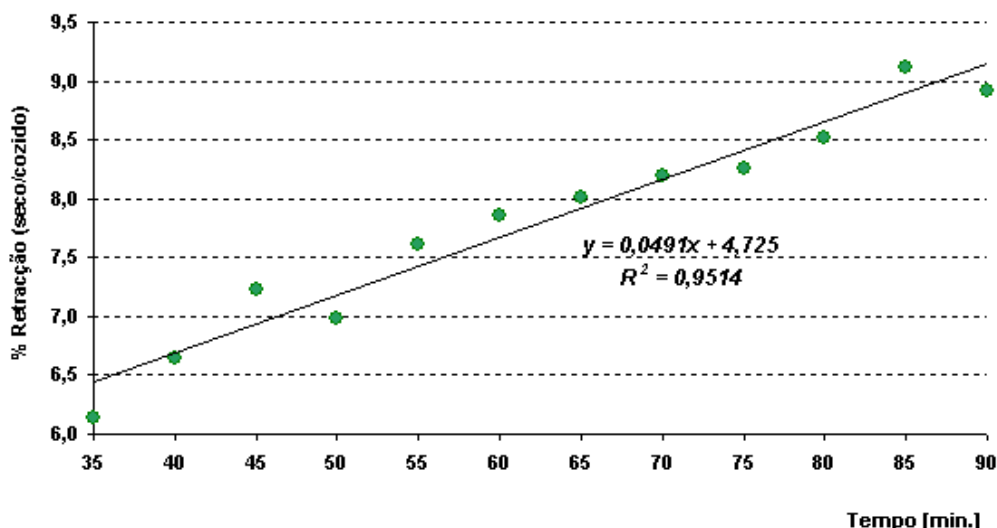


Figura 26 - Evolução da retração (seco/cozido) em função do tempo de moagem a húmido da receita do porcelanato P.

O coeficiente de determinação, R^2 , é uma medida do poder explicativo do modelo utilizado. Dá a proporção da variação da variável dependente, Y, que é explicada em termos lineares pela variável independente, X, isto é, a proporção da variação de Y explicada pelo modelo. No nosso caso, um valor de $R^2 \cong 0,95$ significa que $\cong 95\%$ da variação da percentagem de retração (seco/cozido) é explicada linearmente pelo tempo de moagem a húmido da receita do porcelanato P. Portanto, a redução do tamanho das partículas favorece a retração seco/cozido. Isto acontece porque os fenómenos que promovem a densificação ($\Delta\gamma$) sobrepõem os fenómenos de coalescência de grão (ΔA) que competem entre si durante a sinterização.

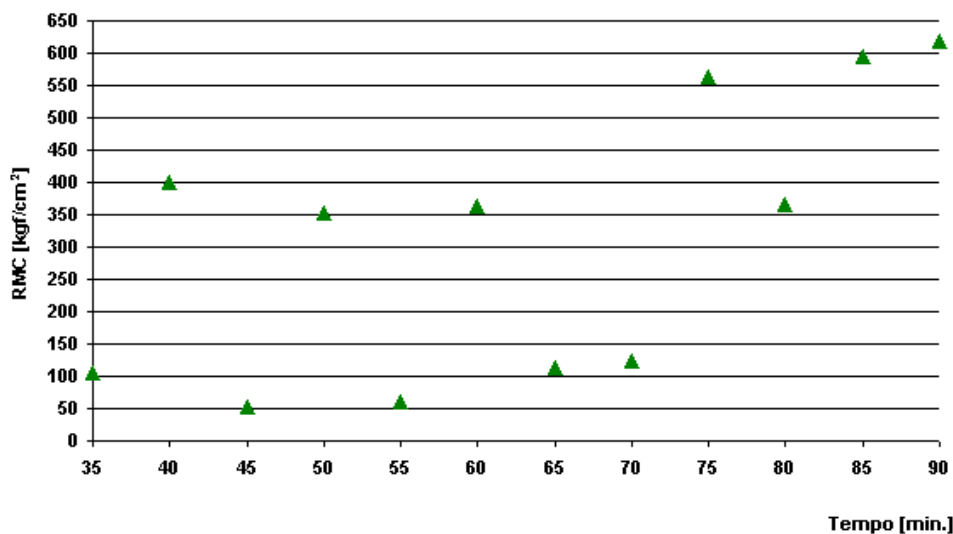


Figura 27 - Evolução da resistência mecânica das amostras cozidas em função do tempo de moagem a húmido da receita do *porcelanato P*.

Analisando os resultados obtidos por moagem por via húmida da receita porcelanato P, verifica-se que a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos) apresenta as características cerâmicas que mais se adequam à proposta deste trabalho, dado que o efeito da micronização da pasta favorece a sinterabilidade dos corpos cerâmicos, pelo que esta pasta P12 foi testada em ciclos de cozedura inferiores a 51 minutos.

5.5 Caracterização da pasta P12 (pasta obtida pela moagem a húmido das MP com melhores características cerâmicas) em função do ciclo de cozedura

A pasta P12 (receita do porcelanato P com moagem a húmido de 90 minutos) foi preparada para seis ciclos de cozedura disponíveis no forno de laboratório da UNIPASTA. As características dos materiais estão indicadas na tabela 29.

Tabela 29 - Caracterização cerâmica dos pós obtidos por moagem a húmido (90 minutos) da receita do porcelanato P, em função do ciclo de cozedura (25', 28', 32', 38', 43', e 51').

Ciclo de cozedura P12 [min.] ¹	R _{45µm} [%]	ρ [g/l]	H Prens. [%]	R _{S-C} [%]	R _{total} [%]	PR [%]	A.A. [%]	RM cozido [kg/cm ²]
25 (C1)	0,31	1688	6,25	7,60	7,62	5,02	4,03	535,40
28 (C2)		1687	5,99	8,20	8,21	5,03	2,84	592,75
32 (C3)		1688	6,11	8,47	8,50	5,02	1,61	600,89
38 (C4)		1687	6,09	8,50	8,52	5,03	1,03	607,78
43 (C5)		1687	6,18	8,62	8,63	5,06	0,91	624,23
51 (C6)		1688	6,19	8,80	8,82	5,08	0,58	625,61
51 (st) ²	2,61	1680	6,05	6,65	5,80	5,02	1,19	400,26

Tomando como referência a pasta *porcelanato P* (40 minutos de moagem a húmido e um ciclo de cozedura de 51 minutos), verifica-se que diminuindo o ciclo de cozedura dos corpos cerâmicos ocorre um aumento da absorção de água devido à redução do tempo de sinterização. A figura 28 mostra a dita evolução.

¹ Moagem a húmido de acordo com a tabela 14.

² Características da pasta *standard* (*porcelanato P*), preparada em laboratório, por moagem a húmido durante 40 minutos, para o ciclo de cozedura de referência (51 minutos).

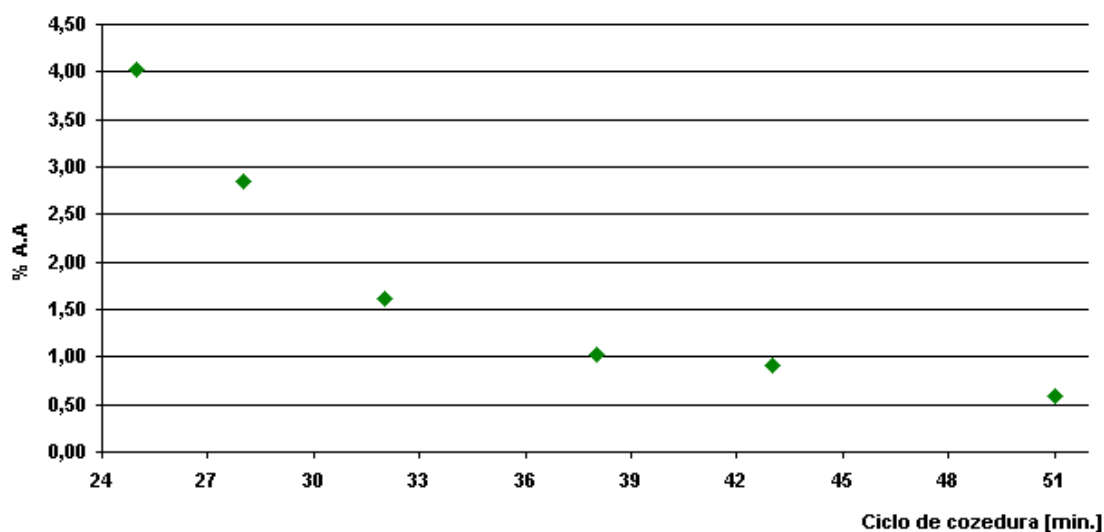


Figura 28 - Evolução da AA em função do ciclo de cozadura para a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos).

Apenas as amostras sujeitas aos ciclos C4, C5 e C6 apresentam valores de %AA inferiores ao da pasta *standard*, preparada em laboratório (% AA=1,19%). Visto que o ciclo C6 é igual ao ciclo de referência (51 minutos), para efeitos de cálculo de rentabilidade do ciclo de cozadura serão considerados somente os ciclos C4 (38 minutos) e C5 (43 minutos).

A figura 29 mostra a evolução da retração (seco/cozido) em função do ciclo de cozadura. Todas as amostras (de C1 a C6) sofrem retração superior à amostra padrão (retração_{s-c} = 6,65 %).

A figura 30 confirma o esperado incremento de RMC com o aumento do ciclo de cozadura, sendo a evolução mais significativa para tempos mais curtos. O aumento de coesão entre as partículas resulta da intensificação das reações de sinterização.

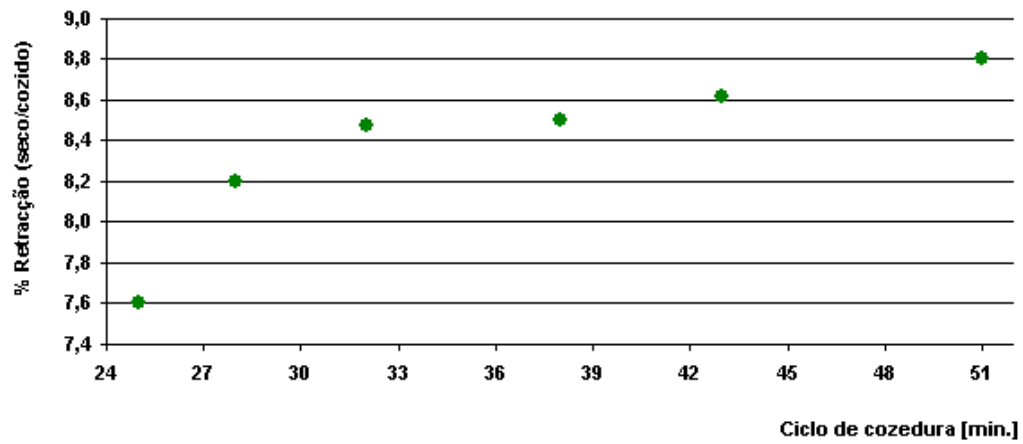


Figura 29 - Evolução da % retração (seco/cozido) em função do ciclo de cozedura para a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos).

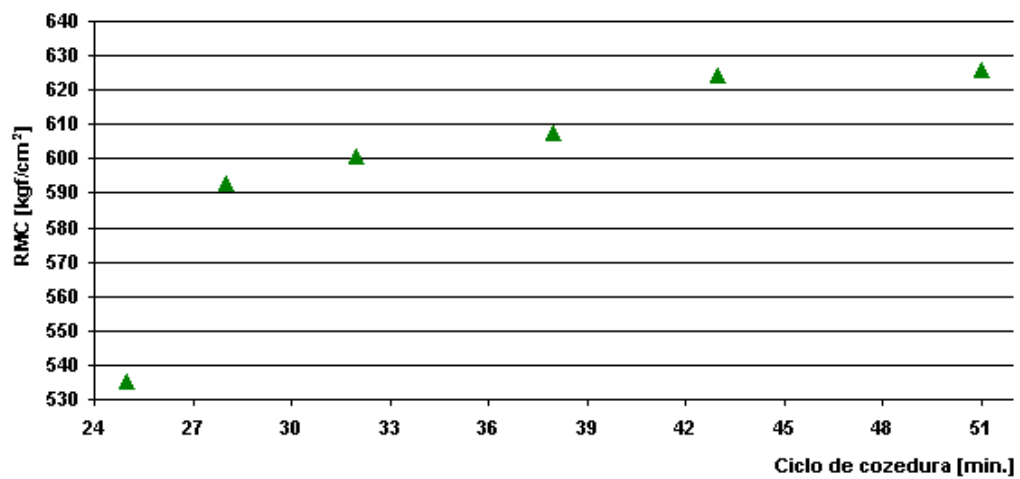


Figura 30 - Evolução da resistência mecânica a cozido em função do ciclo de cozedura para a pasta P12 (moagem a húmido de 90 minutos).

5.6 Avaliação económica da micronização

No presente estudo, a avaliação económica da micronização de pastas cerâmicas foi efetuada comparando a diminuição do consumo energético nos fornos, resultante da redução do ciclo de cozedura, com o aumento do consumo energético na operação de moagem. Esta comparação assenta nos pressupostos definidos na tabela 19. Assume-se ainda que o moinho de bolas industrial considerado devolve resultados semelhantes aos obtidos laboratorialmente, em termos de cominuição das partículas em função do tempo de moagem.

5.6.1 Determinação da diminuição do custo energético nos fornos

As amostras C1, C2, C3 foram excluídas da avaliação económica, dado que apresentam valores de %AA superiores ao da amostra padrão preparada em laboratório. A partir dos ciclos de cozedura selecionados (C5 e C4), e considerando os dados da tabela 19, foram realizadas estimativas do impacto económico que a redução do ciclo de cozedura (tabelas 30 e 31, respetivamente) tem na fatura energética da empresa, tendo-se assumido um custo específico para o gás natural igual a 0,357 €/Nm³.

Tabela 30 - Estimativa económica da redução do ciclo de cozedura (para o formato 33x33 cm²) de 51 minutos para 43 minutos.

Redução do ciclo de cozedura de 51 minutos para 43 minutos (C5)	
Tempo ganho em 1 dia de produção:	192 minutos → 3,2 horas
Ganho de produção diária:	960 m² (para o formato 33x33 cm²) (produz 300 m ² /h em condições st)
<u>Estimativa da poupança de GN:</u>	
960 m² →	1509 Nm³ (1 m ² consome 1,572 Nm ³ de GN)
1509 Nm³ →	538,71 Euros (1 Nm ³ GN = 0,357 Euros)

Tabela 31 - Estimativa económica da redução do ciclo de cozedura (para o formato 33x33 cm²) de 51 minutos para 38 minutos.

Redução do ciclo de cozedura de 51 minutos para 38 minutos (C4)	
Tempo ganho em 1 dia de produção:	312 minutos → 5,2 horas
Ganho de produção diária:	1560 m² (para o formato 33x33 cm²) (produz 300 m ² /h em condições st)
<u>Estimativa da poupança de GN:</u>	
1560 m² →	2451,7 Nm³ (1 m² consome 1,572 Nm³ de GN)
2451,7 Nm³ →	875,25 Euros (1 Nm³ GN = 0,357 Euros)

5.6.2 Determinação do aumento do custo energético na moagem

Para estimar o consumo energético associado à extensão da duração da operação de moagem, consideraram-se os dados da tabela 19 e assumiu-se um custo específico para a energia elétrica igual a 0,0719 €/kWh_e. Dado que os dados disponibilizados pelo cliente se referem ao produto por si consumido (\cong 20 kg de pó atomizado por cada m² de pavimento), assumiu-se igualmente que a percentagem de sólidos presentes na barbotina é constante e igual a 65 %, e que o produto final (pó atomizado) apresenta uma humidade constante e igual a 6 %.

O caudal de pó atomizado é o somatório dos caudais de pó atomizado seco e de água retida no mesmo. Sendo assim, para as condições padrão tem-se:

$$\dot{m}_{(\text{pó seco})} = \dot{m}_{\text{barbotina}} \times \%_{\text{sólidos}} = 14,54 \times 0,65 = 9,451 \text{ ton / h} \quad (5.1)$$

$$\dot{m}_{(\text{pó atomizado})} = \frac{\dot{m}_{(\text{pó seco})}}{0,94} = \frac{9,451}{0,94} = 10,054 \text{ ton / h} \quad (5.2)$$

Quando aumentamos o tempo de moagem da pasta P12 (90 minutos de moagem a húmido) relativamente às condições padrão (40 minutos de moagem a húmido) obtem-se:

$$\dot{m}_{(P12)} = 10,054 \times \frac{40}{60} \times \frac{60}{90} = 4,468 \text{ ton} / h$$

Na tabela 32 apresenta-se a estimativa do custo diário associado ao consumo adicional de energia elétrica, correspondente à extensão da duração da moagem da pasta P12 relativamente às condições padrão.

Tabela 32 - Estimativa económica do aumento do tempo de moagem de 40 minutos para 90 minutos.

Aumento do tempo de moagem de 40 minutos para 90 minutos	
Necessidades padrão do cliente	144 ton de pó atomizado por dia (regime de funcionamento contínuo, produz 300 m ² /h em condições st e 1 m ² ≅ 20 kg de pó atomizado)
Tempo de moagem padrão necessário	14,32 h (144 / 10,054)
Tempo de moagem P12 necessário	32,23 h (144 / 4,468)
Extensão da duração da moagem	17,91 h
Custo diário associado ao consumo adicional de energia elétrica	1326,36 Euros (1030 x 17,91 x 0,0719)

5.6.3 Balanço económico

O balanço entre o custo adicional da energia elétrica necessária na moagem e a poupança de gás natural (GN) na cozedura das pastas está apresentado na tabela 33. Embora o balanço seja claramente negativo, tal não significa que a proposta de cominuição do pó atomizado não seja economicamente vantajosa. É necessário ter presente que o critério de escolha adotado, que privilegiou as características cerâmicas das pastas, não toma em atenção a relação custo / benefício da produção das mesmas. Através da figura 24 podemos constatar que um tempo de moagem a húmido da receita do *porcelanato P* de 70 minutos

traduz um valor do resíduo de moagem ao peneiro de 45µm muito próximo do obtido com um tempo de moagem de 90 minutos, afigurando-se uma opção economicamente mais vantajosa, com a possibilidade de manter características técnicas próximas das consideradas ótimas. Trata-se portanto de uma avaliação económica preliminar.

A determinação da viabilidade económica da proposta de cominuição do pó atomizado só será possível através de um estudo mais detalhado, que foque as condições processuais da moagem e sua otimização, evolução dos custos de energia elétrica e de fontes de energia primária, condições de mercado, entre outras.

Tabela 33 - Balanço entre o consumo de energia elétrica e a poupança de GN

Consumo de energia elétrica [Euros / dia]	Poupança de GN [Euros / dia]	Saldo [Euros / dia]
1326,36	38' 875,25	-451,11
	43' 538,71	-787,65

Uma outra tecnologia de moagem importante ter presente, adaptada para pó seco, que é hoje de utilização crescente na produção de pigmentos cerâmicos, cuja dimensão de partícula é necessariamente inferior para se adequar às novas formas de decoração (*inkjet*), é a tecnologia de fragmentação por atrito com jacto de ar.

De acordo com a pesquisa realizada, a fragmentação por atrito com jacto de ar (*jet milling*), obtida por via seca ou húmida [29, 31,32], é uma técnica largamente usada na indústria química, farmacêutica e mineral, que permite obter partículas com tamanho entre 1µm e 10µm. Esta técnica de redução do tamanho das partículas apresenta inúmeras vantagens, tais como:

- capacidade de produzir partículas de tamanho reduzido (1µm e 10µm) com distribuição de tamanho reduzida;
- ausência de contaminação durante a operação de redução do tamanho das partículas;
- baixa taxa de desgaste do equipamento de moagem;
- baixo nível de ruído emitido pelo equipamento quando comparado com o moinho de Alsing;
- equipamento de pequenas dimensões;
- capacidade de moer materiais sensíveis ao calor [29]

Uma vez que esta técnica acarreta consumos de energia elevados quando comparados com os processos de moagem convencionais (moinho de bolas), na indústria cerâmica a micronização por *jet milling* é aplicada na produção de “cerâmicos técnicos”.

Na figura seguinte encontra-se esquematizado o funcionamento de um sistema de micronização comercializado pela empresa *Sturtevant Micronizer®* [30].

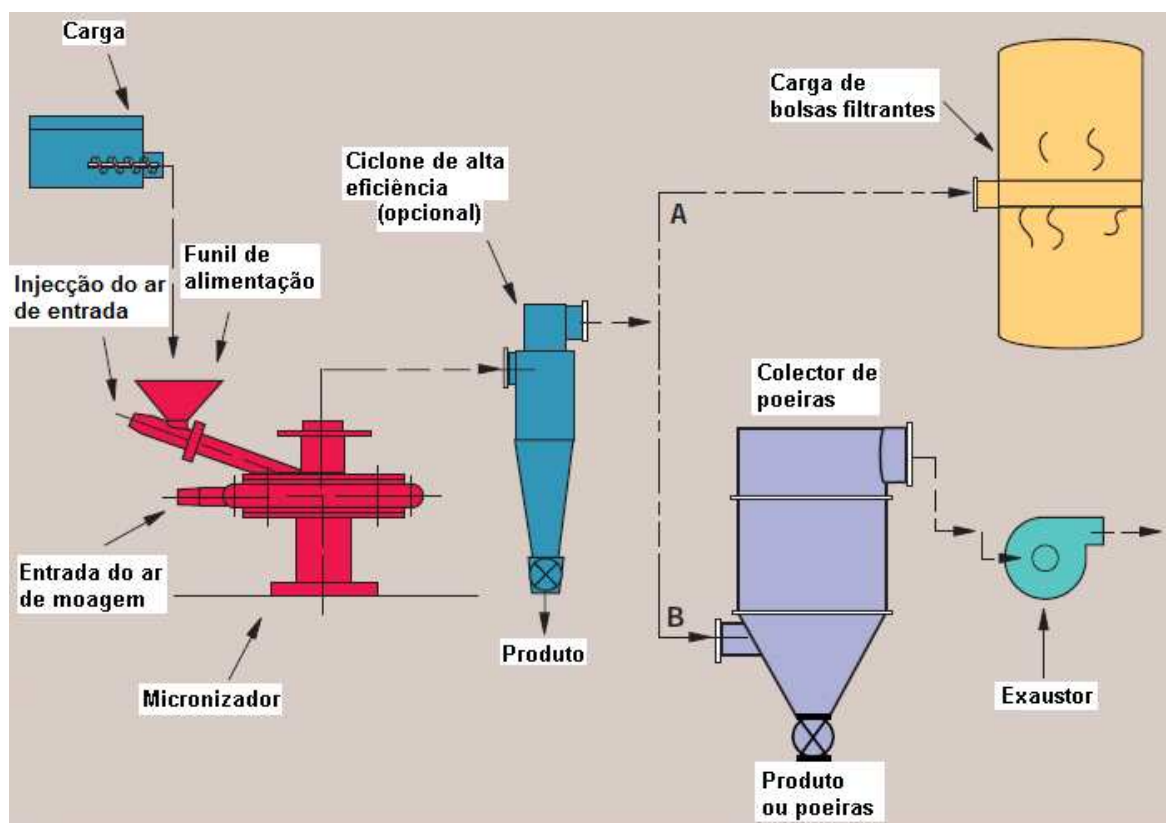


Figura 31 - Sistema típico de micronização via *jet milling* projectado pela Sturtevant Micronizer® A) Laboratório B) Industrial [30].

A capacidade produtiva do micronizador depende das especificações dos pós que se pretendem produzir. No caso do micronizador comercializado pela Sturtevant Micronizer®, a capacidade produtiva pode variar entre 227 g/h até 4,54 ton/h. A figura 33 esquematiza em pormenor o micronizador tomado a título de exemplo.

Adicionalmente, para além do ar atmosférico, podem ser injetadas outras substâncias sob pressão, nomeadamente vapor ou gases inertes [30].

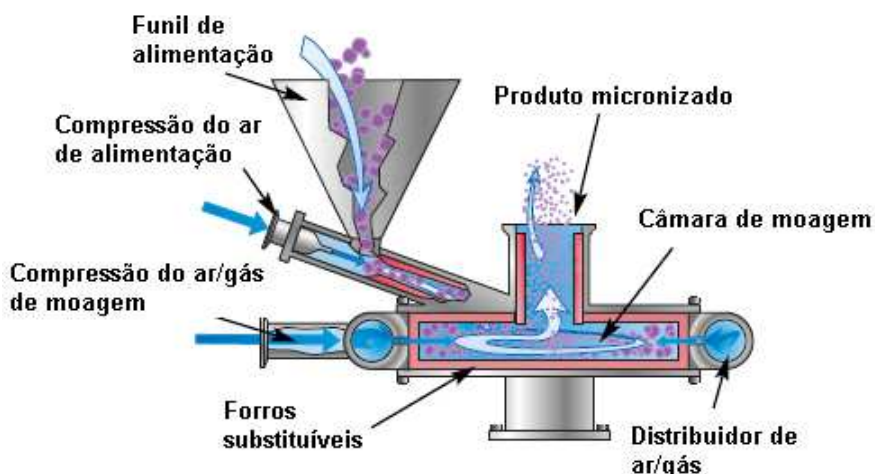


Figura 32 - Esquema do micronizador *jet milling* da marca Sturtevant Micronizer® [30].

Para reduzir o tamanho das partículas através da fragmentação por atrito com jatos de ar/gás, coloca-se a carga no funil de alimentação para abastecer a câmara de moagem. No interior da câmara, a carga é sujeita a altas velocidades de rotação, promovidas pela compressão do ar/gás injetado, provocando o choque entre as partículas (figura 33). Os intensos e frequentes choques entre os fragmentos vão dando origem a partículas de dimensões cada vez menores. Enquanto a força centrífuga mantém as partículas maiores na área de moagem, a força centrípeta arrasta as partículas de tamanho reduzido para a zona de descarga. O caudal de alimentação dependerá do tipo de material que se pretende fragmentar (dureza, dimensão das partículas, estrutura cristalina, composição química) e das especificações do produto final.

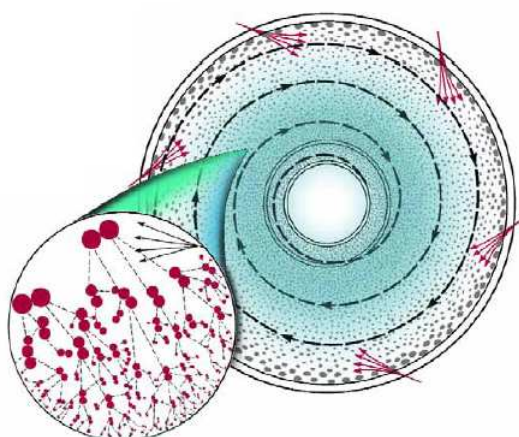


Figura 33 - Diagrama representativo da rotação gerada no interior da câmara de moagem do micronizador [30].

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada no âmbito do presente trabalho, o grau de sinterabilidade de um corpo cerâmico varia com o tamanho das partículas que constituem o pó compactado mantendo todas as características de um pó cerâmico constantes, à exceção da dimensão das partículas.

Com o intuito de antecipar a reação de sinterização e reduzir o ciclo de cozedura dos corpos cerâmicos da pasta *standard* (*porcelanato P*), moeram-se as partículas do pó cerâmico atomizado (moagem a seco) e a mistura de matérias-primas da receita da pasta *standard* (moagem a húmido), com o propósito de estabelecer uma relação entre o tempo de moagem e as características cerâmicas dos pós compactados.

De entre todos os parâmetros avaliados, após tratamento térmico de corpos cerâmicos, o parâmetro %AA foi o que foi usado como “bússola”, uma vez que é possível estabelecer uma correlação entre a extensão da reação de sinterização e a porosidade do material, isto é, o grau de sinterização aumenta quando a %AA tende para zero. Da análise dos resultados obtidos, constata-se que a moagem a húmido apresenta vantagens sob a moagem a seco, dado que a partir da análise dos gráficos, que estabelecem a relação entre as moagens a seco e a húmido e as respetivas %AA, a moagem a húmido apresenta uma melhor correlação.

Para a pasta cerâmica que apresentou melhores características cerâmicas após moagem a húmido (P12), preparou-se um lote de provetes que foram sinterizados em ciclos de cozedura inferiores ao ciclo de referência (51 minutos), tendo-se constatado que os ciclos C4 (38 minutos) e C5 (43 minutos) apresentam uma %AA inferior a 1,19 % (valor obtido para a pasta *st*).

A avaliação económica associada à redução do ciclo de cozedura para as pastas C4 e C5 demonstra que, para os pressupostos considerados, o aumento do tempo de moagem não reflete qualquer ganho económico (muito pelo contrário). Embora o balanço seja claramente negativo, tal não significa que a proposta de cominuição do pó atomizado não seja economicamente vantajosa. É necessário ter presente que o critério de escolha adotado, que privilegiou as características cerâmicas das pastas, não toma em atenção a relação custo / benefício da produção das mesmas. Um tempo de moagem a húmido da receita do *porcelanato P* de 70 minutos traduz um valor do resíduo de moagem ao peneiro de 45µm muito próximo do obtido com um tempo de moagem de 90 minutos, afigurando-se uma opção economicamente mais vantajosa, com a possibilidade de manter características

técnicas próximas das consideradas ótimas. A determinação da viabilidade económica da proposta de cominuição do pó atomizado só será possível através de um estudo mais detalhado, que foque as condições processuais da moagem e sua otimização, evolução dos custos de energia elétrica e de fontes de energia primária, condições de mercado, entre outras.

Para a realização de moagens que envolvam um elevado grau de micronização das pastas cerâmicas poderá ser conveniente utilizar outro tipo de moagens, nomeadamente a moagem por fragmentação por atrito com jato de ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Farelo, M. F., Lopes, Ana M. C., *Sebenta de Operações Unitárias I - "Reactores, cinética química e operações unitárias"*, Universidade da Beira Interior (2001);
2. Fonseca, António T., *Tecnologia do Processamento Cerâmico*, Universidade Aberta (2000);
3. Manual de instruções técnicas 001AZ013A, *Atomizadores para barbotinas cerâmicas*, Sacmi (2007);
4. Boch, P., Nièpce, J. C., *Ceramic Material - Processes, Properties and Applications*, Hermès Science Europe Ltd. (2001);
5. Website: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/075.pdf>;
6. Gomes, Celso F., *Argilas, Aplicações na indústria*, Fundação Calouste Gulbenkian, Aveiro: O Liberal, Empresa de Artes Gráficas Lda., (2002);
7. Gomes, Celso F., *Argilas, o que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, (1988);
8. Meira, João M.L., *Argilas: O que são, suas propriedades e classificações*, Comunicações técnicas, VISA Consultores (2001);
9. Worrall, W. E., *Clays and Ceramic Raw Materials*, Applied Science Publishers, London (1975);
10. SACMI S. p. A., *Tecnologia cerâmica aplicada*, 2. ed., Vol. 1, Litográfica Faenza S.R.L., (2004);
11. Lucas, D., Labrincha, J., *Matérias-primas cerâmicas – Apontamentos teóricos*, Universidade de Aveiro;
12. Borba, C.D.G., Neto, J.B.R., Oliveira, A.P.N., Echude, E.C.F., Alarcón, O.E., *Estudo das matérias-primas fundentes*, Revista Cerâmica Industrial; 01 (01) Mar/Abr. (1996);
13. Lengler, H.C.M, Vicenzi, J., Bergmann, C. P., *Caracterização comparativa de fundentes para emprego na indústria cerâmica*, Revista Cerâmica Industrial; 14 (04) Jul./Ago., (2009);

14. Marino, L.F.B., Melchiades, F.G., Boschi, A.O., *A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos – Parte V: Efeitos da adição de talco*, Revista Cerâmica Industrial, 5 (05) Set./Out. (2000);
15. SNI/ISO 13006:2010 - Ceramic Tiles: definition, classification, characteristic and marking;
16. Melchiades, F.G., Roveri, C.D., Sotério, J., Silva, L.L., Boschi, A. O., Controlo Dimensional e do formato de revestimentos cerâmicos – Parte I: Dimensões, Revista Cerâmica Industrial, 06 (05) Set./Out. (2001);
17. Melchiades, F.G., Roveri, C.D., Sotério, J., Silva, L.L., Boschi, A. O., Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos – Parte II: Formato, Revista Cerâmica Industrial, 06 (06) Nov./Dez. (2001);
18. Stainer, D., Freccia, C., Furlan, J.B., Zanette, W., Junior, O.V., Rodrigues, J., Costa, F. Mazzuco, M., Martins, G.M., *O aperfeiçoamento da moagem da monoporosa: alta alumina x sílex*, Revista Cerâmica Industrial, 01 (01) Mar./Abr. (1996);
19. Nasseti, G., Palmonar, C., Moagem Fina a Seco e Granulação vs. Moagem à húmido e Atomização na Preparação de Massas de Base Vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados, Revista Cerâmica Industrial, 02 (05/06) Set./Dez. (1997);
20. SACMI S. p. A., *Tecnologia cerâmica aplicada*, 2. ed., Vol. 2, Litográfica Faenza S.R.L. (2004);
21. Ribeiro, M.J.P.M., Abrantes, J.C.C., *Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e optimização energética do processo*, Revista Cerâmica Industrial, 06 (02) Mar./Abr. (2001);
22. Perry R. H., Green D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, 6th edition (1984);
23. Kang, S. J.L., *Sintering, densification, grain growth and microstructure*, Elsevier Butterworth–Heinemann, Oxford (2005);
24. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker, Inc., 2th edition, New York (2003);
25. Souza, M.F., Souza, D.P.F., *Glass Phase Expelling During Liquid Phase Sintering of YSZ*, Materials Research, vol.1 n.1(1998);
26. German, R.M., Suri, P., Park, Seong Jin, *Review: liquid phase sintering*, Springer Science+Business Media, LLC (2008);

27. Ranogajec J., Djuric M., Radeka M., Jovanic P., *Influence of particle size and furnace atmosphere on the sintering of power for tiles production*, Ceramics-Silikáty 44 (2) 71-77 (2000);
28. Zeng W., Gao L., Gui L., Guo J., *Sintering kinetics of α -Al₂O₃ powder*, Ceramic International 25 (1999) 723-726;
29. Palaniandy S., Azizli K., Hussin H., Hashim S., *Mechanochemistry of silica on jet milling*, Journal of Materials Processing Technology, 205, 119-127 (2008);
30. Website: http://www.sturtevantinc.com/brochures/Sturtevant_Micronizer.pdf;
31. Omura N., Hotta Y., Sato K., Kinemuchi Y., Kume S., Watari K., *Wet jet milling of Al₂O₃ slurries*, Journal of the European Ceramic Society 27, 733-737 (2007);
32. Sikong L., Kooptanond K., Morasut N., Pongprasert T., *Fine grinding of brittle minerals and materials by jet mill*, Songklanakarin J. Sci. Technol., 30 (3), 377-384 (2008).
33. German, R. M. Fundamentals of Sintering In: Engineered Materials Handbook, v. 4. Ceramics and Glasses. ASM International. Metals Park, Ohio (1991).